Ueber das 1-β-Naphtyl-5-Methyl-3-Pyrazolon.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Otto Thon
aus Cassel.

Rostock
Carl Hinstorffs Buchdruckerei
1910.

Referent: Herr Professor Dr. A. Michaelis.

Meinem lieben Vater

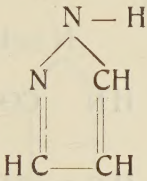
in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

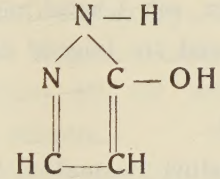
https://archive.org/details/IA41551526_0001

Einleitung.

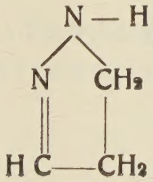
Das 1-β Naphtyl-5-Methyl-3-Pyrazolon ist wie alle Pyrazolone ein Abkömmling des Pyrazols, jenes bekannten Fünfringes, welcher aus zwei benachbarten Stickstoffatomen und drei Kohlenstoffatomen besteht.



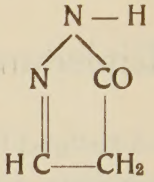
Von diesem kann man die Pyrazolone durch Ersatz eines der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome durch Hydroxyl ableiten und kommt so zu der Enolformel:



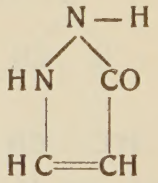
oder man denkt sich erst aus dem Pyrazol durch Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen an die Kohlenstoff-Doppelbindung das Pyrazolin entstanden,



und leitet nun durch Ersatz von zwei Wasserstoffatomen durch ein Sauerstoffatom das Pyrazolon ab.



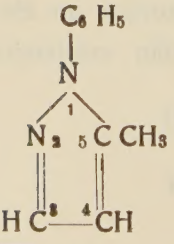
Man kommt so zu der Ketoformel. Eine dritte sogenannte Iminformel kommt für die vorliegende Arbeit nicht in Betracht.



Zur leichten Unterscheidung der durch Substitution der Wasserstoffe erhaltenen Pyrazolderivate wird nach Knorrs[1] Vorschlag das Stickstoffatom, dessen Wasserstoff substituiert ist, mit 1 bezeichnet, das andere Stickstoffatom mit 2 und so folgend die Kohlenstoffatome mit 3, 4, 5.

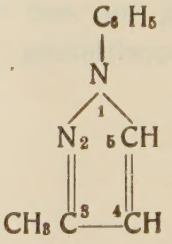
Zum Beispiel:

1-Phenyl-5-Methyl-Pyrazol.



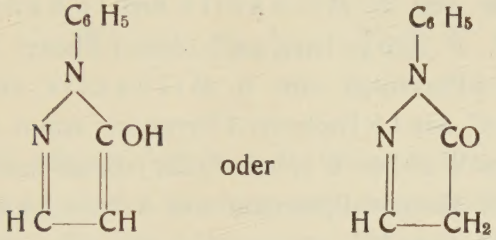
und

1-Phenyl-3-Methyl-Pyrazol.

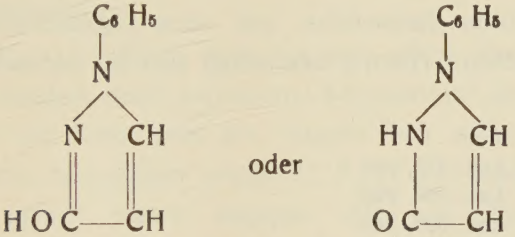


1) Anm. 238, 144.

In gleicher Weise wie diese beiden Methylderivate unterscheidet man die Sauerstoffderivate und bezeichnet sie als 1-Phenyl-5-Pyrazolon



und 1-Phenyl-3-Pyrazolon.



Während nun die 5-Pyrazolone schon lange leicht zugänglich waren und eingehend untersucht sind, waren von den 3-Pyrazolonen bis vor wenigen Jahren nur vereinzelte Derivate bekannt.

Allgemein zugänglich wurden diese erst, als A. Michaelis und Karl Mayer[1] in der Condensation der acetylierten Hydrazine mit Acetessigester mittelst Phosphortrichlorid eine Methode gefunden hatten, die gute Ausbeuten lieferte.

Nun wurden das 1-Phenyl-5-Methyl-3-Pyrazolon u. seine Derivate von A. Michaelis und Karl Mayer[2],

---

1) Anm. 238, 267.
2) Ann. 338, 273.

Wilhelm Hahn[1], Johann Behrens[2], P. Kotelmann[3], Walter Jarmatz[4], Erich Weber[5] untersucht, das 1-Tolyl-5-Methyl-3-Pyrazolon und seine Derivate von A. Michaelis und Johann Behrens[6], P. Kotelmann[3], das 1-Phenyl 4, 5-Dimethyl-3-Pyrazolon von A. Michaelis und Alex Drews[7], das 1,5-Diphenyl-3-Pyrazolon von A. Michaelis und Walter Willert[8], das 1-Brom- und 1-Nitro-Phenyl-5-Methyl-3-Pyrazolon von A. Michaelis und A. Stiegler[9].

Es schien nun interessant das 1-βNaphtyl-5-Methyl-3-Pyrazolon darzustellen und seine Eigenschaften zu untersuchen. Hiermit beschäftigt sich die nachstehende Arbeit.

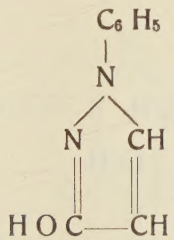
---

1) Ann. 338, 292.
2) Ann. 338, 228.
3) Ann. 350, 293.
4) Inaug. Diss. Rostock 1906.
5) Inaug. Diss. Rostock 1908.
6) Ann. 338, 210 und 338, 228.
7) Ann. 350, 321.
8) Ann. 358, 159.
9) Ann. 358, 130.

Theoretischer Teil.

Wie schon erwähnt, kann man die Formel der Pyrazolone in der Ketoform und nach der Enolform schreiben. Für die 5-Pyrazolone hat sich die Ketoformel als die allgemein gebräuchliche Schreibweise eingebürgert.

Knorr führte auch bei dem zuerst dargestellten 3-Pyrazolon, dem 1,5-Diphenyl-3-Pyrazolon[1], die Schreibweise der Ketoformel ein, welche von allen weiteren Autoren beibehalten wurde. E. Fischer und Knoevenagel[2] fassen dagegen das von ihnen dargestellte 3-Pyrazolon als Oxy-Phenyl-Pyrazol auf und betrachten es somit als der Formel

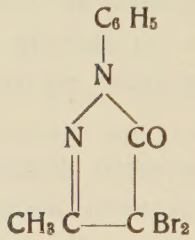


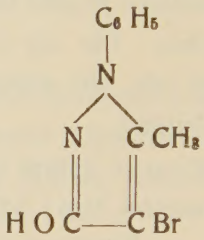
entsprechend zusammengesetzt.

1) Ber. 20, 1107 und Ann. 238, 137.
2) Ann. 239, 201.

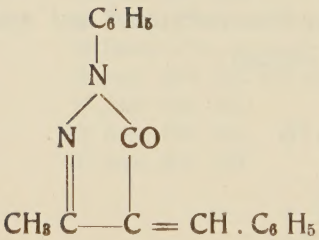
Während die Ketoformel bei den 5-Pyrazolonen durchaus berechtigt ist, und in vielen Verbindungen derselben unbedingt angenommen werden muss, ist mir keine Verbindung der 3-Pyrazolone bekannt geworden, in der die Ketoformel zweifellos angenommen werden muss. Einige Beispiele mögen dies erläutern.

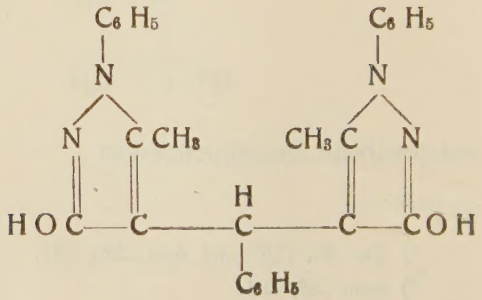
Die 4-Halogenderivate:



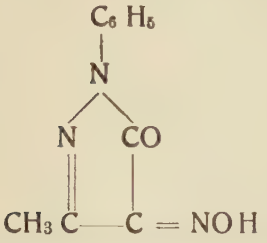


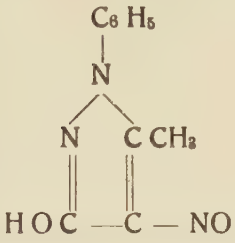
Die 4-Aldehydderivate:



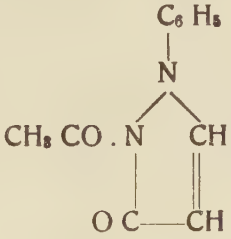


Die 4-Isonitroso, resp. Nitrosoverbindung:

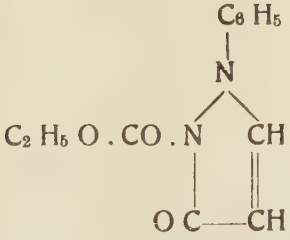




Zwar formulieren Harries und Loth [1] das Acetyl-1-Phenyl-3-Pyrazolon nach der Ketoformel:



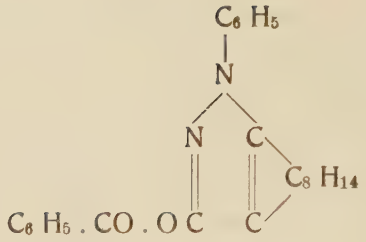
und ebenso Lederer [2] das Äthylkohlensäure-1-Phenyl-3-Pyrazolon,



doch schon Wahl [3] formuliert das Benzoyl-1-Phenyl-4, 5-Campho-3-Pyrazolon nach der Enolformel,

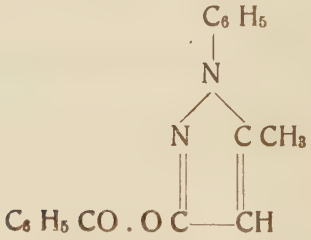
---

1) Ber. 29, 520.
2) Cohn, Pyrazolderivate oder No. 543.
3) Ber. 32, 1987.



auf Grund gleicher Versuche, wie sie Stolz[1] bei den 5-Pyrazolonen ausgeführt hat. Er lagerte Jodmethyl an und erhielt durch Einwirkung von Alkalien glatt das 3-Antipyrin.

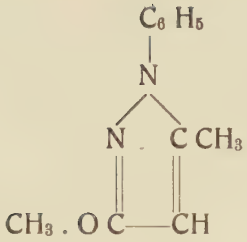
Auch A. Michaelis und Karl Mayer[2] entscheiden sich wegen der Analogie der Einwirkung von Jodmethyl für die Enolformel und formulieren das Benzoyl - 1 - Phenyl - 5 - Methyl- 3 - Pyrazolon dementsprechend.



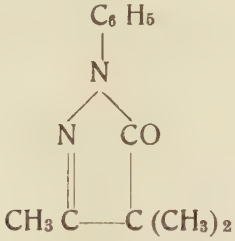
Bei der Behandlung von 1-Phenyl-5-Methyl-3-Pyrazolon mit Natrium in alkoholischer Lösung und Jodmethyl in der Kälte erhielten A. Michaelis und Karl Mayer[3] neben dem entsprechenden 3-Antipyrin den Methylester

---

1) Journ. 55, 151.
2) Ann. 238, 278.
3) Ber. 338, 282.



welchen sie als Pseudo-3-Antipyrin bezeichnen; während Knorr[1] beim Behandeln von 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon mit Natrium in alkoholischer Lösung und Jodmethyl in der Siedehitze 1-Phenyl-3, 4, 4-Trimethyl-5-Pyrazolon erhielt.



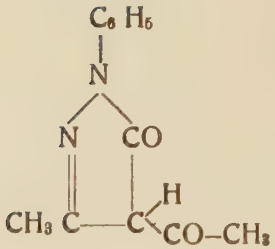
Bei den 3-Pyrazolonen bildet sich in der Siedehitze nur Antipyrin, wie der Verfasser bei der Darstellung der 1-β-Naphtyl-4-Halogen-5-Methyl-3-Antipyrine zu beobachten Gelegenheit hatte.

Auch bei der Acetylierung verhalten sich 3- und 5-Pyrazolone verschieden. Stolz[2] fand, dass sich beim Kochen von 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat eine 4-Acetylverbindung bildet,

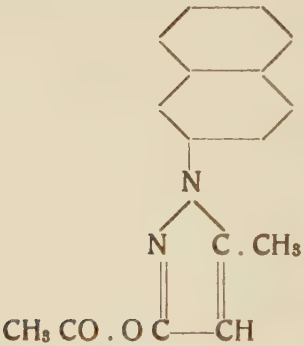
---

1) Ann. 238, 165.

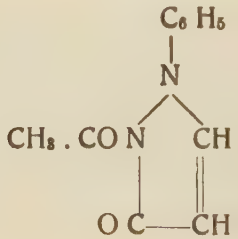
2) Journ. 55, 154.



während der Verfasser bei der gleichen Behandlung von 1-β-Naphtyl-5-Methyl-3-Pyrazolon einen 3-Acetylester erhielt.



Auch Harries und Loth[1] erhielten beim Erwärmen von 1-Phenyl-3-Pyrazolon mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat, das sie als Säureamid formulieren,

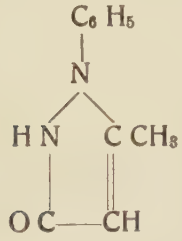


das man aber ebenso gut als Ester auffassen kann.

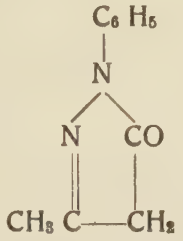
1) Ber. 29, 520.

Schon in seiner ersten Abhandlung über die 3-Pyrazolone weist A. Michaelis[1] auf diese Verschiedenheit im Verhalten der 3- und 5-Pyrazolone und gleichzeitig auf die Analogie dieser beiden mit den 3, 5-Pyrazolidonen hin, indem er sagt:

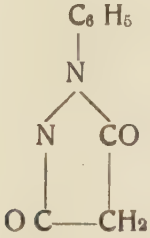
„Eine Verbindung, die sowohl den 3- wie den 5-Pyrazolonen sehr nahe steht, ist das in der vorhergehenden Abhandlung erwähnte, von A. Michaelis und Burmeister erhaltene 1-Phenyl-3, 5-Pyrazolidon:



1-Phenyl-5-Methyl-3-Pyrazolon.



1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon.



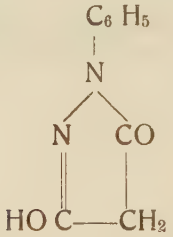
1-Phenyl-3, 5-Pyrazolidon.

Fasst man letztere Verbindung, wie wahrscheinlich, als Hydroxylpyrazolon auf, so tritt dieselbe Analogie hervor, indem man auch für das 3-Pyrazolon die Hydroxyl-

1) Ann. 338, 272.

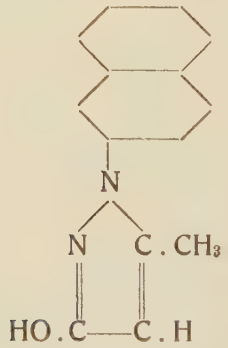
formel annimmt. In der Tat verhalten sich die 3-Pyrazolone fast immer dieser Formel entsprechend."

Diese Auffassung ist durch die weiteren Arbeiten glänzend bestätigt worden, und in einer späteren Abhandlung über aromatische 3, 5-Pyrazolidone bezeichnet A. Michaelis[1] dieselben direkt als aromatische 3-Hydroxyl-5-Pyrazolone und formuliert dementsprechend:



Ich werde danach in der vorliegenden Arbeit bei der Formulierung des 1-β-Naphtyl-5-Methyl-3-Pyrazolones die Endformel zu Grunde legen.

Das 1-β-Naphtyl-5-Methyl-3-Pyrazolon

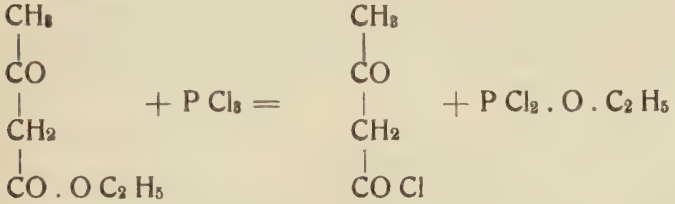


wurde nach der von A. Michaelis und Karl Mayer[2] ausgearbeiteten Methode zur Gewinnung von

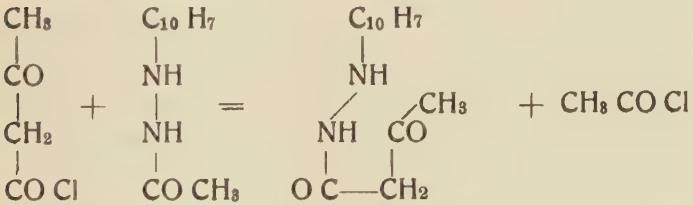
1) Ber. 40, 3568.
2) Ann. 338, 273.

3-Pyrazolonen dargestellt und in guter Ausbeute gewonnen.

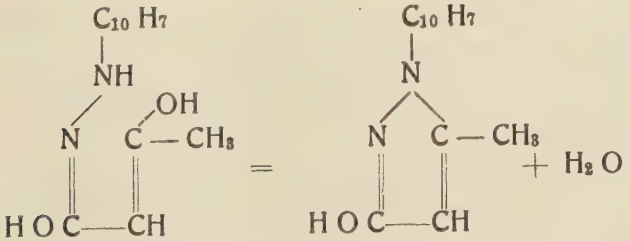
Nach den genannten Autoren [1] bildet sich I. aus dem Acetessigester und Phosphortrichlorid Acetessigsäurechlorid,



welches sich II. mit dem Acetylnaphtylhydrazin unter Austritt von Acetylchlorid vereinigt:



III. erfolgt unter dem weiteren Einfluss von Phosphortrichlorid die Ringbildung unter Wasseraustritt, wobei der Acetessigesterrest nach der Enolform reagiert:



1) Ann. 338, 274 und Karl Mayer, Einwirkung von anorganischen Säurechloriden auf 3- und 5-Pyrazolone, sowie auf Isoxazolone. Inaug.-Dissert. und gekrönte Preisschrift, Rostock 1908.

Das gebildete Wasser wirkt dann zersetzend auf die Säurechloride, wobei Salzsäure gasförmig entweicht.

In der Tat kann man bei der Darstellung des 1-β-Naphtyl-5-Methyl-3-Pyrazolons deutlich zwei Phasen beobachten.

Versetzt man die gut durchgeschüttelte teigförmige Masse des Gemisches von Acetyl-β-Napthylhydrazin und Acetessigester mit dem Phosphortrichlorid und schüttelt um, so erwärmt sich bei Anwendung nicht zu kleiner Substanzmengen die Masse durch die eigene Reaktionswärme und nimmt eine braune Farbe und eine zähe dickflüssige Konsistenz an.

Die zweite Phase wird durch die Reaktionswärme nur eingeleitet, vollzieht sich in der Hauptsache aber erst beim Erwärmen. Setzt man den Kolben einfach auf das Wasserbad, so erstarrt der Inhalt nach einiger Zeit zu einer aufgeblähten, bienenwabenförmigen, gelben bis braunen Masse. Erhitzt man aber vorsichtig durch zeitweiliges Eintauchen in warmes Wasser und schüttelt andauernd, so kann man beobachten, wie der Kolbeninhalt allmählich dickflüssiger und schliesslich fest wird, während man an der Stärke der Salzsäure einen Anhalt für das Fortschreiten der Reaktion hat. Das Pyrazolon wird so weniger aufgebläht aber auch weniger gefärbt, und feinkörnig, wie in Kriställchen erstarrt, erhalten.

Es wurde durch Auskochen mit Wasser und mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt.

Von dem entsprechenden Pyrazolon der 5-Reihe unterscheidet es sich in mannigfacher Weise, während es mit den anderen Pyrazolonen der 3-Reihe grosse Ähnlichkeit zeigt.

Die Unterschiede von diesen sind hauptsächlich bedingt durch das höhere Molekulargewicht und die Verschiedenheit des Naphtyl vom Phenyl.

Auf das hohe Molekulargewicht ist wohl die Schwerlöslichkeit des Pyrazolons selbst und vieler seiner Verbindungen zurückzuführen, wie auch die Erhöhung der Schmelzpunkte den Phenylpyrazolonderivaten gegenüber.

Während die meisten anderen 3-Pyrazolone Kuppelungsprodukte mit Diazobenzolchlorid geben, liess sich eine solche Verbindung von dem vorliegenden Pyrazolon nicht darstellen.

Auch die Gewinnung der 4-Nitroverbindung bereitete viel Schwierigkeiten; alle Versuche, dieselbe aus der Nitrosoverbindung durch Oxydation zu gewinnen, schlugen fehl, ebensowenig gelangen die Versuche, sie aus dem Pyrazolon durch Behandeln mit Salpetersäure der verschiedensten Konzentrationen darzustellen. Die Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure in geringem Überschuss (10 % Überschuss) auf eine Eisessiglösung des Pyrazolons führte hier zum Ziel.

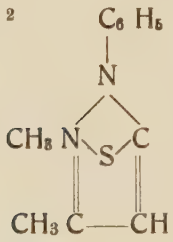
Ein weiterer Unterschied zeigte sich bei der Reduktion des Nitroantipyrins zu Amidoantipyrin.

Weber[1] reduzierte das 1-Phenyl-5-Methyl-4-Nitroantipyrin mit Zinkstaub und Essigsäure; bei dem Versuche, das vorliegende Nitroantipyrin in gleicher Weise zu reduzieren, trat Verharzung ein; wohl aber leistete die von R. Stoermer in Th. Weyls Handbuch „die Methoden der organischen Chemie“ Ab-

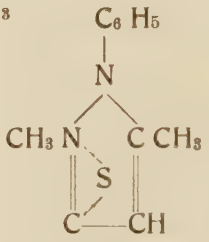
1) Erich Weber, über einige Derivate des 3-Anti- und des 3-Thiopyrins. Inaug.-Dissert. Rostock 1908.

teilung „Reduktion“ empfohlene Methode mittels Natriumhydrosulfit sehr gute Dienste.

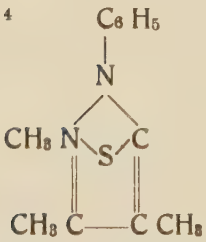
Das nach der Vorschrift von A. Michaelis und H. Bindewald[1], der allgemeinen Darstellungsweise der „geschwefelten Antipyrine“, gewonnene Thiopyrin schmilzt bei 208—209° und steht damit in einem gewissen Gegensatz zu den anderen 3-Thiopyrinen, welche niedriger schmelzen als die entsprechenden 5-Thiopyrine.



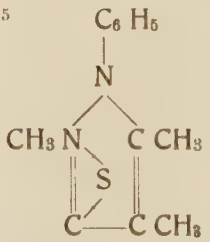
Smp.: 166°.



Smp.: 136°.



Smp.: 129°.



Smp.: 103°.

---

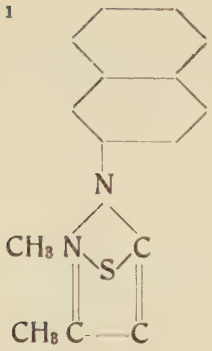
1) Ber. 33, 2873.

2) A. Michaelis und H. Bindewald, Ann. 320, 7.

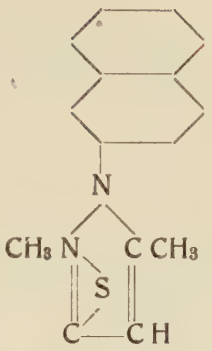
3) A. Michaelis und Wilhelm Hahn, Ann. 338, 292.

4) A. Michaelis und W. Möller, Ann 320, 31.

5) A. Michaelis und Alex Drews, Ann. 338, 326.



S m p.: 135°.



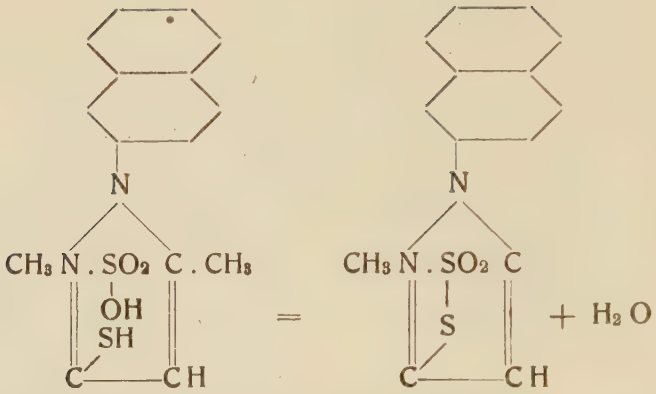
S m p.: 208°—209°.

Weder ein chlorwasserstoffsaures noch ein jodwasserstoffsaures Salz liess sich von ihm erhalten. Zwar wurde ein Anlagerungsprodukt von SO_2 gewonnen, welches wohl als inneres Anhydrid des schwefligsauren Salzes aufzufassen ist, aber die Darstellung dieser Verbindung gelang nur durch Einleiten von Schwefeldioxyd in die absolut alkoholische Lösung von Thiopyrin, und Absorption des Alkohols durch Schwefelsäure unter einer Glasglocke in einer Schwefeldioxyd-Atmosphäre. Selbst bei dieser Vorsicht wurde bei der Analyse etwas zu wenig Schwefel gefunden; mit Wasser, oder beim trocknen Erhitzen zersetzt sich die Verbindung vollständig.

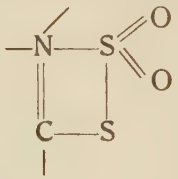
Mir scheint, dass die Verbindung als das innere Anhydrid des schwefligsauren Salzes aufzufassen ist,

---

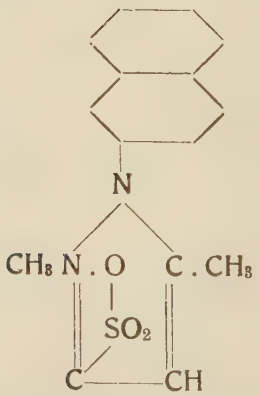
1) A. Michaelis und W. Bramcamp, Ann. 320, 31.



und die gelbe Farbe auf der direkten Bindung des 5-wertigen Stickstoffs mit dem, mit zwei Doppelbindungen belasteten, Schwefel in dem Vierring beruht,

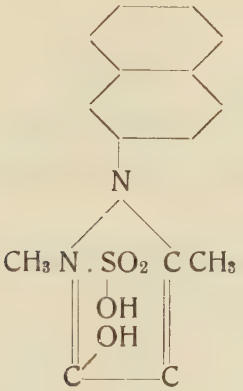


denn die Verbindung,

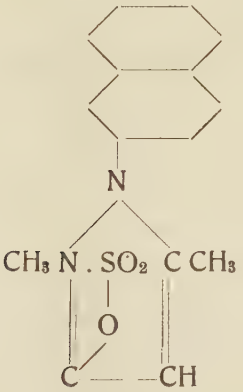


deren Darstellung später besprochen werden soll, ist ungefärbt, dagegen scheidet sich beim Eingiessen einer

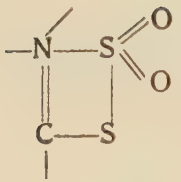
salzsauren Antipyrinlösung in eine Lösung von schwefligsaurem Natrium ein gelbes unbeständiges Öl ab, welches entweder schwefligsaures Antipyrin



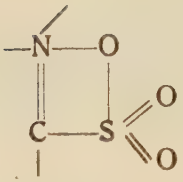
oder ein inneres Anhydrid dieses Salzes



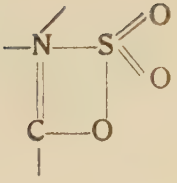
sein kann. Bei der Neigung der schwefligen Säure zur Anhydridbildung ist sehr wohl denkbar, dass auch hier ein inneres Anhydrid entsteht.



gelb



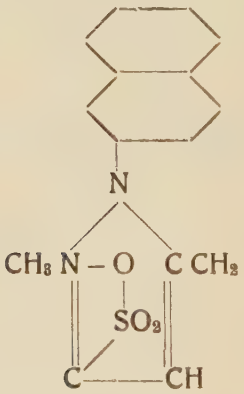
ungefärbt



gelb

Man sieht, dass bei den gelben Körpern eine Anhäufung von Doppelbindungen um den 5-wertigen Stickstoff herum stattfindet.

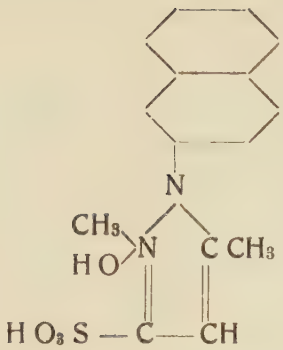
Die eben erwähnte Verbindung,



welche nach A. Michaelis und H. Bindewald[1] als Thiopyrintrioxyd oder als 1-β-Naphtyl-5-Methyl-3, 2-Sulfonsaures-Methylammoniumpyrazol bezeichnet wird, ist aufzufassen als das innere Anhydrid einer 3-Sulfosäure.

---

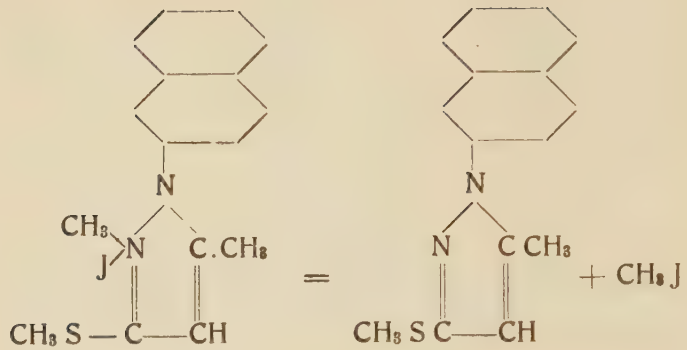
1) Ann. 320, 18.



Sie entsteht bei dem vorliegenden Pyrazolon durch Kondensation von 3-Chlorpyrazol-Jodmethylat mit schwefligsaurem Natrium. Durch Chlor wurde der Schwefel des Thiopyrins allerdings auch oxydiert, doch traten gleichzeitig zwei Cloratome in den Naphtalinkern ein.

Jodmethyl und Jodäthyl liessen sich an das vorliegende Thiopyrin in gleicher Weise anlagern, wie es bei den anderen Thiopyrinen geschehen ist. Bemerkenswert ist dabei, dass das Jodäthylat schon bei 46—47 ° erweicht und so hygroskopisch ist, dass es an der Luft alsbald durch Wasseraufnahme erweicht und nur über Schwefelsäure im Vakuum allmählich wieder fest wird, während das Jodmethylat ein bei 174 ° unter Zersetzung schmelzender Körper ist, welcher aus Wasser umkristallisiert werden kann.

Durch Erhitzen im Vakuum wurde durch Abspaltung von Jodmethyl das Pseudo-Thiopyrin gewonnen.



Dieses ist so wenig basisch, dass es zur Reinigung aus siedender 10prozentiger Salzsäure umkristallisiert werden konnte.

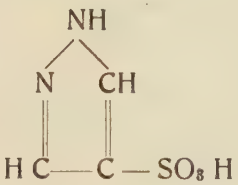
Wir haben eben gesehen, dass das Oxidationsprodukt des Thiopyrins als inneres Anhydrid einer 3-Sulfosäure aufzufassen ist. Es schien nun interessant zu versuchen, ob der Wasserstoff in 4-Stellung, der bei den Pyrazolonen doch so leicht ersetzbar ist, beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure durch die Sulfogruppe ersetzt werden könne. Derartige Versuche waren bei den 5-Pyrazolonen schon ausgeführt; Carl Möllendorf[1] erhielt beim Sulfurieren von 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon ein 1-p-Phenylsulfosäure-3-Methyl-5-Pyrazolon, dessen Konstitution er durch Kondensation von p-Phenylsulfosäure-Hydrazin mit Acetessigester nachwies.

Auch bei dem vorliegenden Pyrazolon und Chlorpyrazol trat Sulfurierung im Naphtalinkerne ein, was dadurch bewiesen wurde, dass die in 4-Stellung bro-

1) Ber. 25, 1941.

mierten Derivate in gleicher Weise in Sulfosäuren übergeführt wurden.

Dass die Sulfurierung stets im Phenyl- resp. Naphtylkern und nicht im Pyrazolkern stattfindet, ist um so interessanter, als es Knorr[1] gelungen ist, durch Sulfurieren des Pyrazol eine 4-Pyrazolsulfosäure darzustellen.



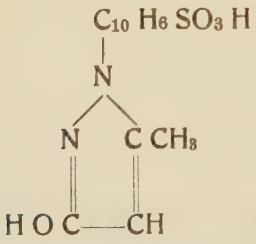
Die vorliegenden Sulfosäuren wurden entweder direkt aus Wasser umkristallisiert, oder durch Umkristallisieren des Bariumsalzes gereinigt und aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt. Dabei zeigte sich, dass die Bariumsalze desto schwerer löslich sind, je leichter die Sulfosäuren sich in Wasser lösen. Die Sulfosäure des Chlorpyrazols löst sich leichter als die des Pyrazolons, und bei beiden erhöht sich die Löslichkeit durch Ersatz des 4-Wasserstoffs durch Brom.

Durch Sulfurieren des 1-Phenyl-5-Chlorpyrazols konnte sich der Verfasser überzeugen, dass diese Sulfosäure ebenfalls leichter löslich ist, als die des entsprechenden Pyrazolons.

Interessant sind auch die Kristallwasserverhältnisse. Während das 1-p-Phenylsulfosäure-3-Methyl-5-Pyrazolon[2]

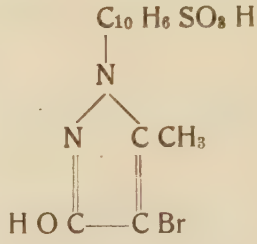
1) Cohn, Pyrazolderivate Nr. 32a.
2) Knorr und Carl Möllenhoff, Ber. 25, 1941.

mit einem Molekül Kristallwasser und das 1-p-Phenylsulfosäure-3-Methyl-5-Chlorpyrazol ohne Kristallwasser kristallisiert, enthalten das 1-βNaphtylsulfosäure-5-Methyl-3-Pyrazolon und das 1-βNaphtylsulfosäure-5-Methyl-3-Chlorpyrazol beide je zwei Moleküle Kristallwasser und die in 4-Stellung bromierten Sulfosäuren beide je drei Moleküle Kristallwasser.



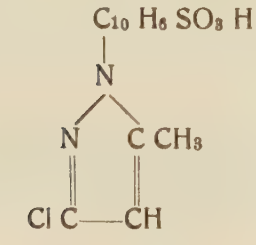
+ 2 H_2O

in Wasser schwer löslich, Ba Salz in Wasser ausserordentlich leicht löslich.



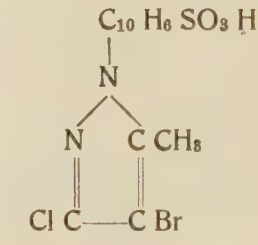
+ 3 H_2O

in Wasser leicht löslich, Ba Salz in Wasser noch sehr leicht löslich.



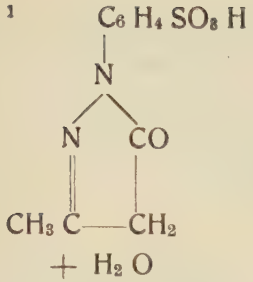
+ 2 H_2O

in Wasser sehr leicht löslich, Ba Salz in Wasser ziemlich schwer löslich.

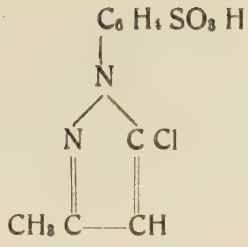


+ 3 H_2O

in Wasser ausserordentlich leicht löslich, Ba Salz in Wasser schwer löslich.



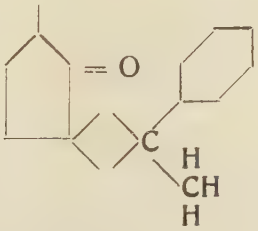
in Wasser schwer löslich.



in Wasser leicht löslich.

Beim Vergleich der 3-Pyrazolone und 5-Pyrazolone fällt auf, dass die 3-Pyrazolone sich nicht mit Ketonen kondensieren lassen. Auch beim vorliegenden Pyrazolon schlugen alle darauf gerichteten Versuche fehl. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, dass die höheren Ketone wegen Raummangels, der infolge der Anhäufung grösserer Komplexe um ein Kohlenstoffatom herum eintreten kann, nicht mehr zu dem Pyrazolon hinzutreten können.

Bei den 5-Pyrazolonen kondensiert sich bekanntlich wie bei den Aldehyden in der Regel ein Pyrazolon mit einem Keton,

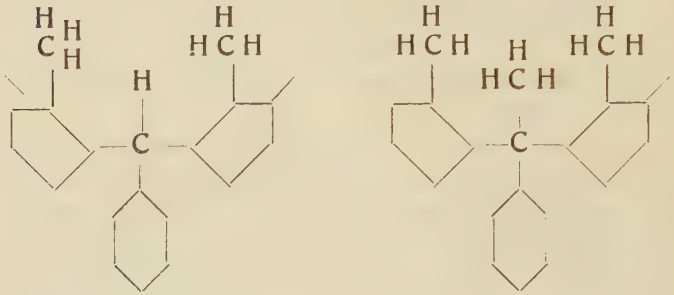


während bei den 3-Pyrazolonen zwei Pyrazolone in Reaktion treten müssen.

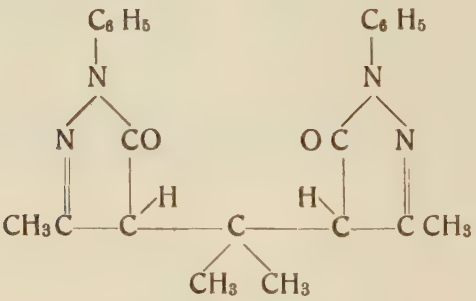
---

1) Carl Möllenhoff Ber. 25, 1941.

Wenn sich nun Condensationsprodukte mit Aldehyden noch erhalten lassen, so schliesst dies nicht aus, dass, sobald der Wasserstoff des Aldehydkohlenstoffs durch einen grösseren Komplex ersetzt wird, die Condensation dadurch unmöglich wird.

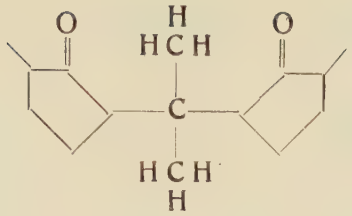


Allerdings hat Knorr[1] eine 4-Isopropylen-Bis-1-Phenyl-3-Methylpyrazolon bezeichnete Verbindung



durch direkte Condensation der Componenten dargestellt, doch ist hier in Bezug auf die Raumverteilung zu bemerken, dass der grosse Phenylcomplex durch die bedeutend kleinere Methylgruppe ersetzt ist.

1) Ann. 238, 181.

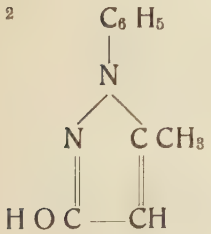


Das die 3-Pyrazolone diese Condensation nicht eingehen, erklärt sich wohl daraus, dass dieselben, wie schon Stiegler[1] hervorhob, auch mit Aldehyden viel schwerer condensieren als die 5-Pyrazolone und deshalb mit Aceton, dem niedrigsten Ketone sich nicht vereinigen.

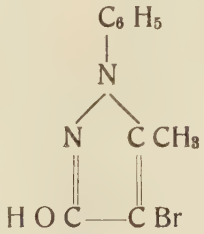
Zu den 4-Halogenderivaten ist zu bemerken, dass mit seltenen Ausnahmen durch Ersatz der Wasserstoffatome der 4-Stellung bei den 3-Pyrazolonen der Schmelzpunkt steigt, während er bei den 5-Pyrazolonen fällt.

3-Pyrazolone.

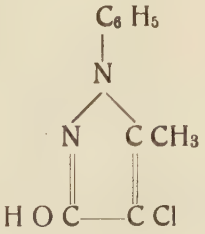
[2]



Smp.: 166°.



Smp.: 241°.



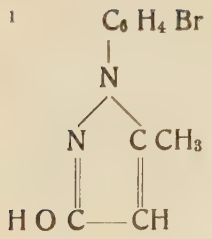
Smp.: 261°

---

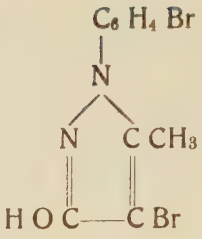
1) Alfred Stiegler, über im Phenylrest substituierte Phenylmethyl-3-Pyrazolone, Inaug. Dissert. Rostock 1907. p. 11.

2) A. Michaelis und Carl Meyer, Ann. 338, 276, 280, 279.

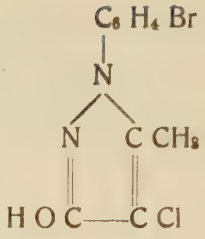
1



Smp.: 227°.

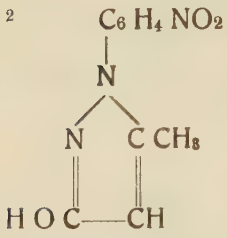


Smp.: 231°.

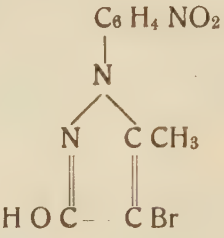


Smp.: 220°.

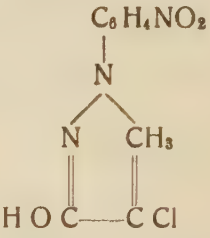
2



Smp.: 239°.

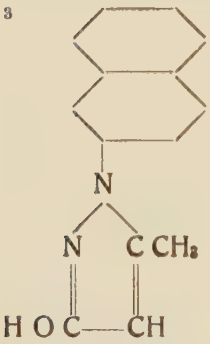


Smp.: 245°.

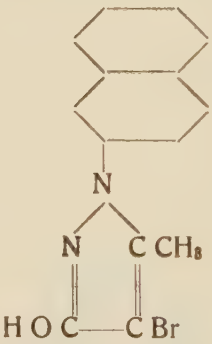


Smp.: 253°.

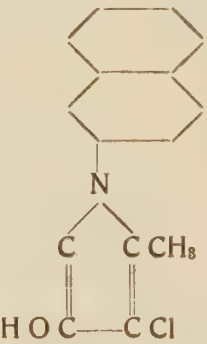
3



Smp.: 216°—217°.



Smp.: 252°.



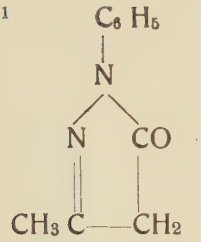
Smp.: 261°—262°.

---

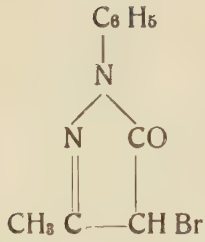
1) A. Michaelis und Alfred Stiegler, Ann. 358, 131, 134.
2) A. Michaelis und Alfred Stiegler, Ann. 358, 149, 151.
3) Vorliegende Arbeit.

5-Pyrazolone.

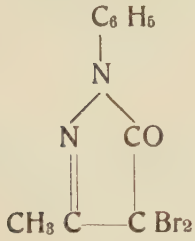
1



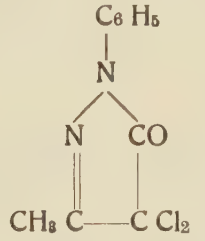
S m p.: 127°.



S m p.: 128°—130°.

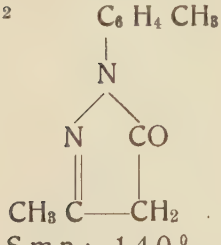


S m p.: 80°.

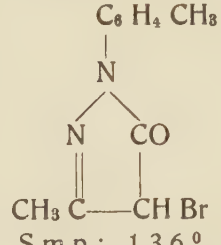


S m p.: 61°.

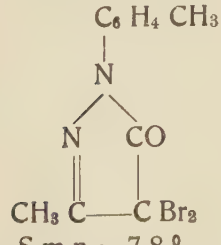
2



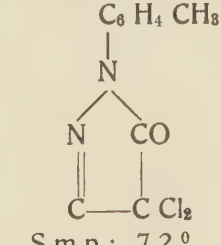
S m p.: 140°.



S m p.: 136°.



S m p.: 78°.

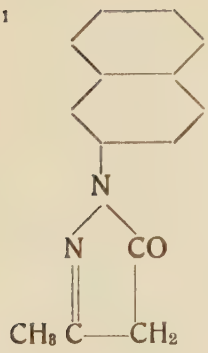


S m p.: 72°.

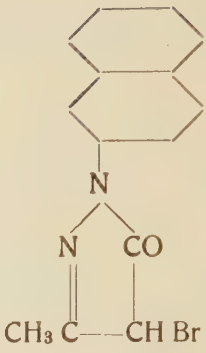
1) Knorr, Ann. 238, 147, 177, 178.

2) Knorr, Ber. 17, 550 und Cohn, Pyrazolderivate oder No. 397, 431, 428.

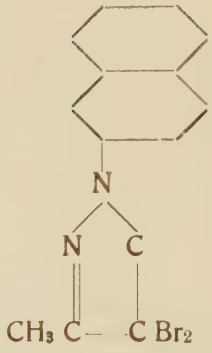
1



Smp.: 190°.



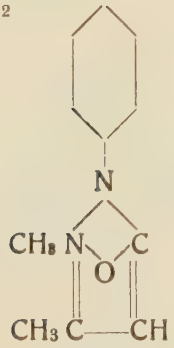
Smp.: 160°.



Smp.: 141°.

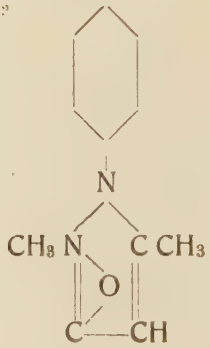
Bei den Antipyrinen hingegen liegen die Schmelzpunkte der 3-Antipyrine niedriger als diejenigen der entsprechenden 5-Antipyrine, falls sie nicht übereinstimmen.

2



Smp.: 113°.

3

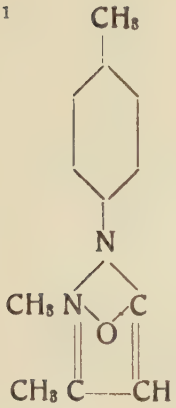


Smp.: 113°.

---

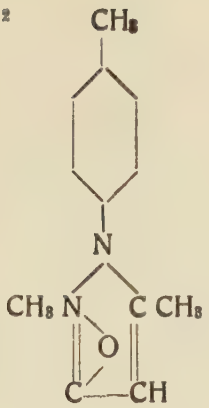
1) Max Müller, zur Kenntnis von Pyrazolonderivaten aus Naphtylhydrazin, Inaug. Dissert. Jena 1892.
2) Knorr, Ann. 238, 160.
3) Lederer, Journ. 45, 91.

1



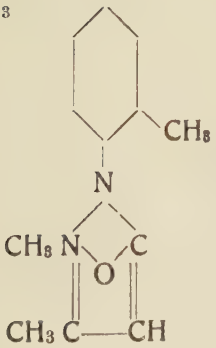
Smp.: 137°.

2



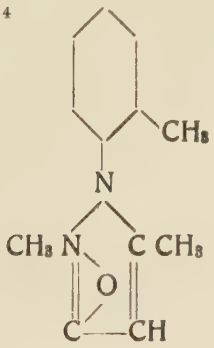
Smp.: 98°—100°.

3



Smp.: 96°—97°.

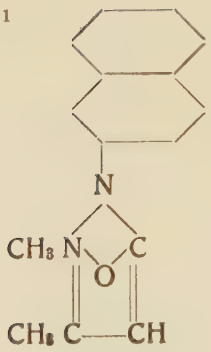
4



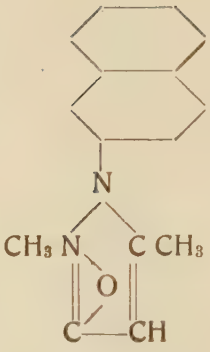
Smp.: 97°.

---

1) Knorr, Ber. 17, 550.
2) A. Michaelis und Johann Behrens, Ann. 338, 377.
3) Knorr, Ber. 17, 550.
4) A. Michaelis und Johann Behrens, Ann. 338, 317.



S m p.: 1 2 9 °.



S m p.: 1 1 7 °.

Zum Schluss sei noch auf eine Verschiedenheit im Verhalten der Antipyrine des 3-Pyrazolons und des 3,5-Pyrazodilons hingewiesen.

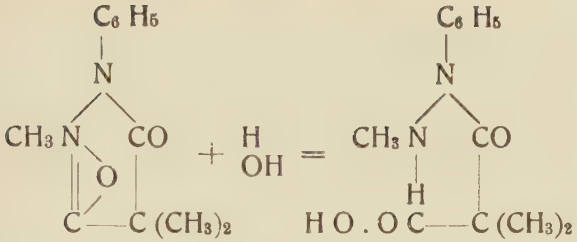
A. M i c h a e l i s und H. R ö h m e r [1] hatten durch Auflösen des dreifach methylierten 1-Phenyl-3,5-Pyrazolidons, welche Verbindung A. M i c h a e l i s und K o n r a d S c h e n k [2] später als ein Antipyrin erkannten, in Natronlauge und wieder Ausfällen mit Salzsäure aus dem bei 70 ° schmelzenden Antipyrin einen neuen bei 178 ° schmelzenden Körper erhalten, welcher gegen das Antipyrin die Elemente des Wassers mehr enthielt und sauren Charakter zeigte. Nach neueren Untersuchungen von M i c h a e l i s und S c h e n k [3] tritt unter Aufnahme von Wasser eine Ringsprengung in der 2—3 Stellung ein, wobei eine Säure entsteht.

---

1) Knorr, Ber. 17, 551.

2) Ber. 31, 3011.

3) Konrad Schenk, über eine neue allgemein anwendbare Synthese von 3-5-Pyrazolidonen sowie Untersuchung einiger in 4-Stellung alkylierter Verbindungen dieser Reihe. Inaug.-Dissert. Rostock 1908, Seite 20.

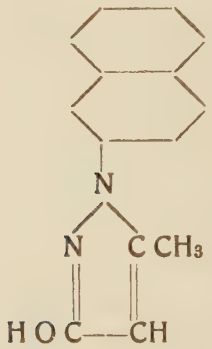


Das vorliegende Antipyrin, wie auch die übrigen 3-Antipyrine, zeigen diese Säurespaltung nicht.

Experimenteller Teil.

1-β-Naphtyl-5-Methyl-3-Pyrazolon.

$C_{14}H_{12}N_2O$ Molekulargewicht 224.



Dieser Körper wird leicht durch Condensation von Acetylnaphtylhydrazin mit Acetessigester unter der Einwirkung von Phosphortrichlorid erhalten.

Zu diesem Zwecke wurden 20 g Acetylnaphtylhydrazin [1] (1 Molekül) in einem geräumigen Kolben mit 13 g Acetessigester (1 Molekül) übergosssen und der Kolben umgeschwenkt, bis der Inhalt eine gleichförmige teigige Masse geworden war. Dann wurden 14 g Phosphortrichlorid zugegeben, der Kolben mit einem Rückflusskühler verbunden und auf ein schwach

1) Auf Reinheit und helles Aussehen des Acetylnaphtylhydrazins ist zu achten.

siedendens Wasserbad gesetzt, welches allmählich stärker angeheizt wurde, so dass andauernd ein schwacher Salzsäurestrom entwich. Der Kolbeninhalt blähte sich dabei zu einer bräunlich gelben bienenwabenförmigen Masse auf, welche, wenn die Reaktion im Anfang zu heftig war, weniger stark aufgebläht aber stärker gefärbt war. Die Reaktion war beendet, wenn die Salzsäureentwicklung so gut wie aufgehört hatte.

Bei Verarbeitung grösserer Mengen wurde das Acetylnaphtylhydrazin in gleicher Weise mit dem Acetessigester vermischt, der Kolben ebenfalls nach Zugabe des Phosphortrichlorids mit einem Rückflusskühler verbunden, nun aber nicht auf ein schwach siedendes Wasserbad gesetzt, sondern unter zeitweiligem Eintauchen in kaltes Wasser, welches einfach in das Wasserbad gefüllt war, geschüttelt, bis der Inhalt zu einer zähen braunen Masse zusammengeflossen war. Das Kühlen durch kaltes Wasser bezweckte die sehr heftig eintretende Reaktion zu mässigen.[1] Dieser erste Teil der Kondensation war sehr bald beendet, was am Aufhören der Salzsäureentwicklung, sowie auch am Aussehen des Kolbeninhaltes leicht zu erkennen war. Nun wurde das Wasserbad mit einem kräftigen Brenner angeheizt und der Kolben andauernd geschüttelt, indem er zeitweilig in das immer heissere werdende Wasser eingetaucht wurde, so dass die Kondensation und die damit verbundene Salzsäureentwicklung eben im Gange blieben. Zu heftige Reaktion ist

1) Bei übermässig heftiger Reaktion und damit verbundener zu starker Erhitzung bildeten sich viel braune Harze, welche das Pyrazolon stark färbten.

auch hier im Interesse der Reinheit des resultierenden Pyrazolons zu vermeiden. Das Fortschreiten der Kondensation liess sich nicht nur an der Salzsäure-Entwicklung, sondern auch daran erkennen, dass der Kolbeninhalt allmählich dicker wurde, und schliesslich an einzelnen Stellen der Oberfläche feste gelbe feinkörnige Massen auftraten. Nachdem der ganze Kolbeninhalt zu solch fester Masse erstarrt war, wurde noch kurze Zeit auf dem stark siedenden Wasserbade erhitzt.

Zur Zerstörung der überschüssigen Säurechloride wurde der Kolben mit Wasser gefüllt und unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade erhitzt bis der Kolbeninhalt, welcher sich von den Wandungen in grossen harzigen gelben Massen loslöste und auf der Wasseroberfläche schwamm, alles harzige Aussehen verloren, und sich in in kleinen gelben Klümpchen zu Boden gesetzt hatte.

Nun wurde mit Ammoniak genau neutralisiert, nochmals kurz auf dem Wasserbade erhitzt und, nachdem die Flüssigkeit etwas abgekühlt war, abgesaugt und das Kondensationsprodukt mit Wasser gewaschen.

Das gelbe Rohpyrazolon wurde zur Reinigung mit einer geringen Menge Alkohol am Rückflusskühler ausgekocht. Der Alkohol färbte sich hierbei braungelb, während das Pyrazolon bedeutend heller wurde. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und das Pyrazolon mit etwas Alkohol gewaschen. Darauf wurde es unter Verwendung von Tierkohle aus viel siedendem Alkohol umkristallisiert. Es war hierbei notwendig, die heisse alkoholische Lösung mittelst des Heisswassertrichters

zu filtrieren, da sich sonst die Kristalle auf dem Filter ausschieden.

Das Pyrazolon wurde so in schwach gelb gefärbten feinen Kriställchen in einer Ausbeute von 50 bis 60 % des angewandten Acetylnaphthylhydrazins gewonnen.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol wurde das Pyrazolon in rein-weissen feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 216—217 ° erhalten.

Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Salzsäure oder Ammoniak, dagegen ziemlich leicht löslich in verdünnter Natronlauge. Wenig löslich ist es auch in Äther, Benzol, Chloroform; leicht löslich aber in Eisessig. Verhältnismässig leicht löslich ist das Pyrazolon in siedendem Alkohol.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,2472 g Substanz gaben 0,6798 g CO_2 0,1206 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 74,94 %	C = 75,00 %
H = 5,39 %	H = 5,46 %

Stickstoffbestimmung.

0,2798 g Substanz gaben 28,8 ccm Stickstoff bei 16 ° und einem Luftdruck von 774,5 mm Quecksilbersäule.

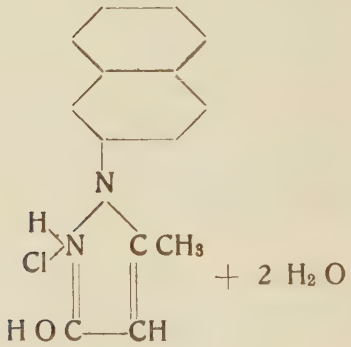
Berechnet:	Gefunden:
N = 12,53 %	N = 12,39 %

Salze.

Sowohl die Säuresalze als auch die Alkalisalze lösen sich viel leichter in Alkohol als das Pyrazolon selbst. Mit Wasser dissociieren sie, weshalb sie aus alkoholischer Lösung gewonnen wurden.

Chlorhydrat.

$C_{14} H_{12} N_2 O . H Cl + 2 H_2 O$ Molekulargewicht 296,5.



Reines Pyrazolon wurde durch Erwärmen in möglichst wenig Alkohol gelöst, welcher mit conc. Salzsäure versetzt war. Beim Abkühlen und Reiben mit dem Glasstabe schied sich das Chlorhydrat als weisses Kristallpulver aus, welches abgesaugt, auf einer geschliffenen porösen Tonplatte abgepresst und an der Luft getrocknet wurde.

Das Chlorhydrat löst sich leicht in Alkohol, fast gar nicht in Äther. Durch Wasser, selbst schon durch kaltes Wasser, wird es vollkommen in seine Komponenten gespalten.

Auch beim einwöchentlichen Aufbewahren im luftverdünnten Raume über concentrierter Schwefelsäure und Natronkalk, sowie beim zwei- bis zweieinhalbstündigen Erhitzen auf 120° verlor das Chlorhydrat sein Kristallwasser und die Salzsäure vollständig.

Bestimmung des Gewichtsverlustes bei 120°.

0,2568 g Substanz verloren 0,0622 g.

Berechnet:	Gefunden:
$HCl + 2\ H_2O = 24{,}44\%$	$HCl + 2\ H_2O = 24{,}22\%$

Bestimmung des Gewichtsverlustes im luftverdünnten Raume über concentrierter Schwefelsäure und Natronkalk.

0,2578 g Substanz verloren 0,0626 g.

Berechnet:	Gefunden:
$HCl + 2\ H_2O = 24{,}44\%$.	$HCl + 2\ H_2O = 24{,}28\%$.

Kohlenstoff- u. Wasserstoffbestimmung.

0,1867 g Substanz gaben 0,3862 g CO_2 0,1021 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$C = 52{,}63\%$	$C = 56{,}42\%$
$H = 5{,}77\%$	$H = 6{,}12\%$

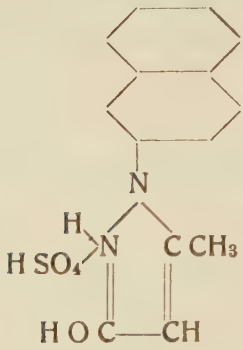
Chlorbestimmung.

0,2716 g Substanz gaben 0,1308 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
$Cl = 11{,}95\%$	$Cl = 11{,}91\%$

Sulfat.

$C_{14}H_{12}N_2O \cdot H_2SO_4$ Molekulargewicht 322.



Reines Pyrazolon wurde durch Erwärmen in Alkohol gelöst, welcher mit conzentrierter Schwefelsäure versetzt war. Nach dem Erkalten wurde vorsichtig Äther zugesetzt und mit dem Glasstabe gerieben, worauf sich das Sulfat in weissen Kriställchen abschied, welche abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden.

Das Sulfat ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; durch Wasser wird es gespalten. Beim Erhitzen beginnt es gegen 178° zu sintern und schmilzt bei 181° vollständig.

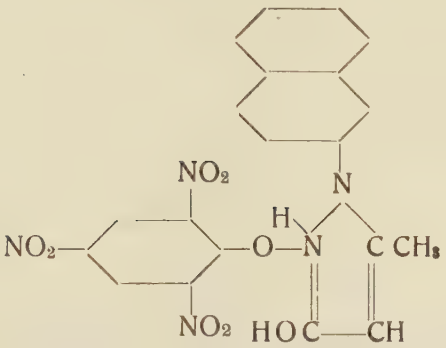
Schwefelbestimmung:

0,3070 g Substanz gaben 0,2290 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 9,95 %	S = 10,24 %

Pikrat.

$C_{20}H_{15}N_5O_8$ Molekulargewicht 453.



Berechnete Mengen reinen Pyrazolons und Pikrinsäure wurden zusammen in möglichst wenig siedendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten kristallisierte das Pikrat in gelben Nädelchen aus.

Es schmilzt bei 157°—158°, ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und dissociiert ebenfalls beim Behandeln mit Wasser.

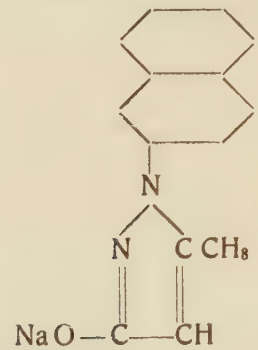
Stickstoffbestimmng:

0,2078 g Substanz gaben 28,0 ccm Stickstoff bei 13,5° und einem Luftdruck von 735 mm Quecksilbersäule.

Berechnet:	Gefunden:
N = 15,49 %	15,53 %

Natriumsalz.

$C_{14} H_{11} N_2 O Na$ Molekulargewicht 246.



Löst man Pyrazolon in heisser 10%iger Natronlauge, so kristallisiert das Natriumsalz beim Erkalten in nadelförmigen Kristallen aus. Da es aber stets durch anhaftende Natronlauge verunreinigt ist, wurde zur Reindarstellung der folgende Weg beschritten.

Eine gewogene Menge Pyrazolon wurde mit Alkohol übergossen, in dem vorher die berechnete Menge metallisches Natrium aufgelöst war. Beim gelinden Erwärmen trat Lösung ein, und auf Zusatz von Äther fiel das Natriumsalz in büschelförmigen, feinen weissen Nadeln aus. Es wurde nach dem Absaugen mit Äther gewaschen.

Das Natriumsalz ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Mit Wasser dissociiert es, löst sich aber leicht auf, wenn man wenig Natronlauge zufügt.

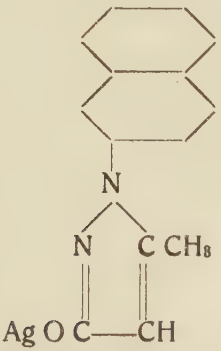
Natriumbestimmung.

0,2222 g Substanz gaben 0,0636 g $Na_2 SO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
Na = 9,36%	Na = 9,28%

Silbersalz.

$C_{14}H_{11}N_2OAg$ Molekulargewicht 331.



Eine alkoholische Lösung des Natriumsalzes wurde mit einer concentrierten wässerigen Silbernitratlösung im Überschuss versetzt. Dabei fiel sofort das Silbersalz aus; durch Zusatz von Wasser wurde die Fällung vervollständigt. Der abgesaugte Niederschlag wurde gut mit Wasser ausgewaschen.

Da beim Zusatz der wässerigen Silbernitratlösung zur alkoholischen Lösung des Pyrazolnatriums leicht etwas des letzteren dissociiert, war dem Niederschlage des Silbersalzes etwas Pyrazolon beigemengt. Bei der Analyse wurde zu wenig Silber gefunden.

Deshalb wurde der Niederschlag zur Reinigung in Alkohol gelöst und mit Äther gefällt.

Lässt man nun diesen Niederschlag längere Zeit, z. B. über Nacht, mit dem Äther stehen, so tritt wieder Dissociation ein, doch wird nun bei der Analyse nicht zu wenig, sondern zu viel Silber gefunden, denn, wenn das noch in Lösung befindliche Pyrazolonsilber dissociiert, bleibt das Pyrazolon in Äether-Alkohol gelöst,

während das Silberoxyd ausfällt. In der Tat blieb beim Lösen dieses Niederschlages in Alkohol Silberoxyd zurück, welches auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure leicht in Lösung ging.

Der Niederschlag wurde darum sofort nach der Fällung mit Äther abgesaugt und mit Äther gewaschen.

Das Silbersalz wurde so als gelbes Pulver gewonnen, welches sich beim längeren Aufbewahren im Licht zersetzt. Es ist unlöslich in Wasser und Äther, in Alkohol dagegen leicht löslich.

Silberbestimmung.

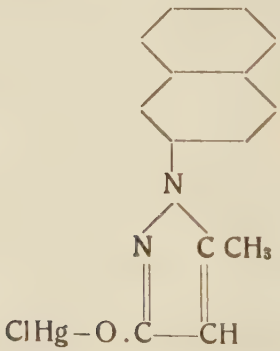
0,2326 g Substanz gaben 0,0998 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 32,60%	Ag = 32,30%

Quecksilbersalz.

1-β Naphtyl-5-Methyl-3-Pyrazolon-Quecksilberchlorid.

C_{14} H_{11} N_2 O Cl Hg Molekulargewicht 458,5.



Eine alkoholische Lösung von Pyrazolonnatrium wurde mit einem Überschuss einer alkoholischen Queck-

silberchloridlösung versetzt. Die Verbindung fiel sofort als weisser, käsiger Niederschlag aus. Zur Lösung des Chlornatriums wurde Wasser zugegeben, abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet.

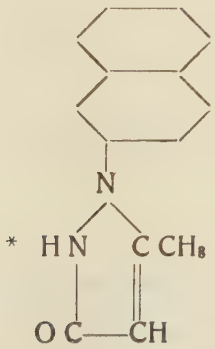
Die Verbindung wurde so als weisses Pulver erhalten. Sie sintert gegen 150° und schmilzt bei 185° unter Braunfärbung; ist schwer löslich in Alkohol, noch schwerer in Äther und Cloroform, unlöslich in Wasser.

Quecksilberbestimmung.

Die Substanz wurde nach Carius im Einschmelzrohr zerstört und nach Volhard[1] als HgS zur Wägung gebracht. 0,2356 g Substanz gaben 0,1187 g HgS.

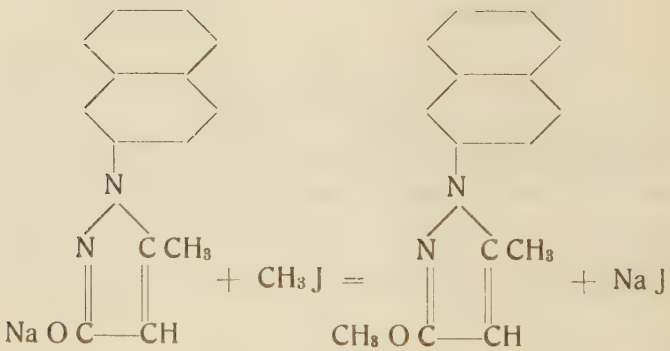
Berechnet:	Gefunden:
Hg = 43,61 %	Hg = 43,41 %

Es wurde versucht, durch Einwirkung von Jodmethyl festzustellen, ob das Quecksilber am 3-Sauerstoff oder am 2-Stickstoff gebunden sei. Denn wenn das Pyrazolon überhaupt nach der Ketoformel reagiert, und Verbindungen durch Substitution des — nach der Ketoformel — am Stickstoff gebundenen Wasserstoffes



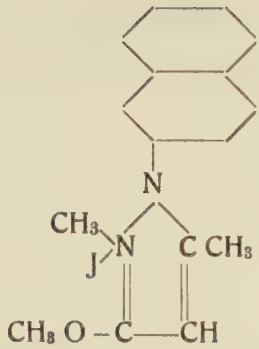
1) Ann. 255, 255.

entstehen, so sollte man annehmen, dass bei der Neigung des Quecksilbers, Stickstoffverbindungen zu bilden, hier eine derartige Verbindung entstehen müsste. Leider liess sich die Stellung der HgCl Gruppe nicht mit Sicherheit nachweisen, da Jodmethyl in der Kälte nicht einwirkte, und beim sechsstündigen Erhitzen gleicher Gewichtsmengen Quecksilberverbindung, Jodmethyl und Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade sich neben viel Harz nur Antipyrin bildete, welches aber ebensogut sekundär entstanden sein kann, denn nach Karl Mayer[1] lagert sich an das aus Pyrazolonnatrium und Jodmethyl entstandene Pseudoantipyrin

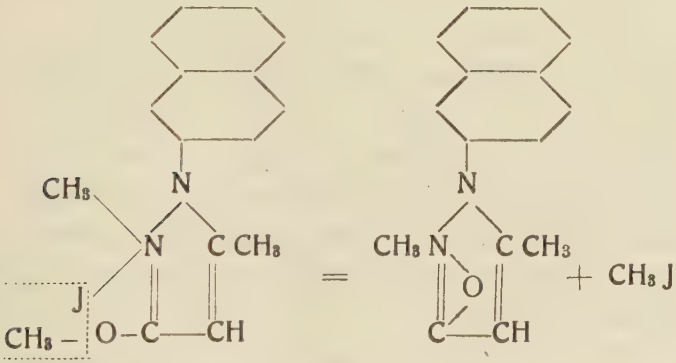


Jodmethyl an und bildet ein Pseudjodalkylat des 3-Antipyrins,

1) Karl Mayer, Einwirkung von anorganischen Säurechloriden auf 3- und 5-Pyrazolone, sowie auf Isoxazolone, Inaug.-Dissert. und gekrönte Preisschrift Rostock 1903.



welches durch Abspaltung von Jodmethyl in Antipyrin übergeht.



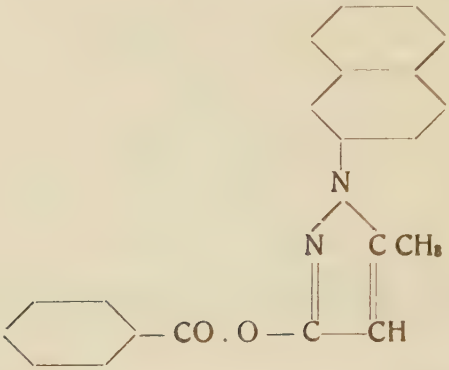
Das so zurückgebildete Jodmethyl könnte dann neue Mengen Pseudoantipyrin in das Pseudojodalkylat und somit weiter in das 3-Antipyrin überführen. Ein sicherer Schluss lässt sich also aus dieser Reaktion nicht ziehen.

Säurederivate.

Mit Säurechloriden oder Säureanhydriden gibt das Pyrazolon esterartige Verbindungen.

1-β Naphtyl-5-Methyl-3-Pyrazolon-Benzoylester.

$C_{21}\ H_{16}\ N_2\ O_2$ Molekulargewicht 328.



Eine gewogene Menge Pyrazolon wurde in verdünnter Natronlauge gelöst, das gleiche Gewicht Benzoylchlorid zugesetzt und kräftig geschüttelt. Die Flüssigkeit wurde alsbald milchig, und beim Stehen setzte sich das Condensationsprodukt an den Wandungen ab. Nachdem die Natronlauge ganz klar geworden war, wurde das Benzoylderivat abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

Darauf wurde der Ester unter Behandlung mit Tierkohle aus Alkohol umkristallisiert und in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 105°—106° gewonnen. Er ist leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

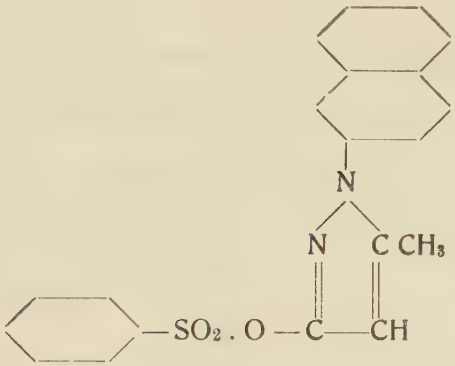
Kohlenstoff- u. Wasserstoffbestimmung.

0,1847 g Substanz gaben 0,5194 g CO_2 0,0869 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 76,78%	C = 76,69%
H = 4,91%	H = 5,26%

1-β Naphtyl-5-Methyl-3-Pyrazolon-Benzolsulfonsäureester.

$C_{20}\,H_{16}\,N_2\,O_3\,S$ Molekulargewicht 364.



Diese Verbindung wurde in der gleichen Weise gewonnen, wie das Benzoylderivat, nur dass statt Benzoylchlorid Benzolsulfochlorid angewandt wurde. Das Condensationsprodukt wurde hierbei nicht fest, sondern haftete schmierig an den Wandungen des benutzten Erlenmeyers. Deshalb wurde die Substanz nach dem Abgiessen der klaren Natronlauge im Erlenmeyer mit Wasser gewaschen, der Erlenmeyer im Exsiccator getrocknet, und die Substanz unter Verwendung von Tierkohle aus Alkohol mit etwas Aetherzusatz umkristallisiert.

Es resultierten weisse Nadeln, welche bei 71 ° zu einem trüben Öl zusammenfliessen und bei 73 ° klar schmelzen. Der Ester ist leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

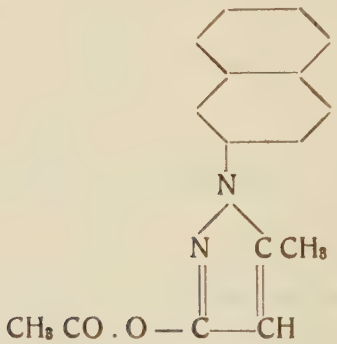
Schwefelbestimmung.

0,4393 g Substanz gaben 0,2874 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
S = 8,80 %	S = 8,98 %

1-β-Naphtyl-5-Methyl-3-Pyrazolon-Acetylester.

$C_{16}H_{14}N_2O_2$ Molekulargewicht 266.



Ein Teil Pyrazolon wurde mit fünf Teilen Essigsäureanhydrid und einem Teil trocknem Natriumacetat eine Stunde am Rückflusskühler gekocht und nach dem Erkalten mit Wasser versetzt.

Das Kondensationsprodukt wurde hierdurch abgeschieden, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton abgepresst. Dann wurde es unter Behandlung mit Tierkohle aus Alkohol unter Zusatz von etwas Äther umkristallisiert.

Der Ester wurde in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 62—63 ° erhalten, er ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig oder Chloroform, etwas schwerer löslich in Äther, unlöslich hingegen in Wasser und Alkalien.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,1882 g Substanz gaben 0,4952 g CO_2 0,0915 g H_2O.

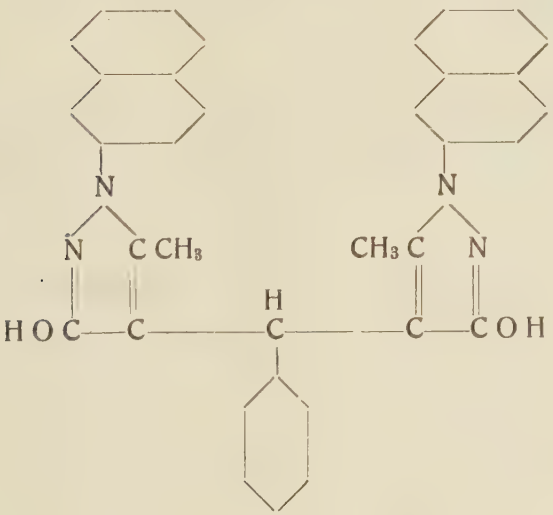
Berechnet:	Gefunden:
C = 72,13 %	C = 71,76 %
H = 5,30 %	H = 5,44 %

Kondensation mit Aldehyden.

Mit Aldehyden vereinigt sich das Pyrazolon in der Weise, dass zwei Moleküle Pyrazolon mit einem Molekül Aldehyd unter Austritt von einem Molekül Wasser zusammentreten.

4-Benzyliden-Bis-1-β-Naphtyl-5-Methyl-3-Pyrazolon.

$C_{35}H_{28}N_4O_2$ Molekulargewicht 536.



Eine gewogene Menge Pyrazolon wurde mit der gleichen Gewichtsmenge Benzaldehyd im Oelbade im Laufe einer Stunde auf 160 ° erhitzt, und auf dieser Temperatur gehalten, bis die Masse flüssig geworden und auch wieder erstarrt war. Nach dem Erkalten wurde Äther zugesetzt, das Kondensationsprodukt abgesaugt und mit Äther gewaschen. Dann wurde der Körper unter Behandlung mit Tierkohle aus Benzaldehyd umkristallisiert, nach dem Absaugen zur Entfernung des Benzaldehydes mit Äther gewaschen, weiter zur Entfernung etwa beigemengter Benzoesäure mit Alkohol ausgekocht und nach dem Absaugen auch mit Alkohol gewaschen.

Die Benzylidenverbindung wurde so als weisses Pulver erhalten; sie erwies sich als unlöslich in Wasser und Äther, sehr schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in Eisessig, leicht löslich in Benzaldehyd. Sie schmilzt bei 285—286 ° unter Schwarzfärbung.

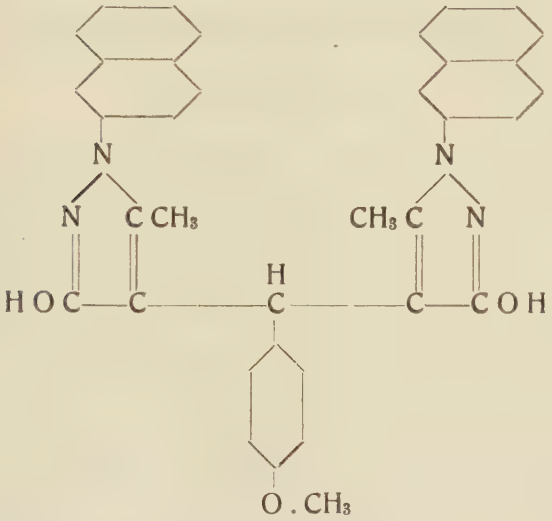
Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,1857 g Substanz gaben 0,5314 g CO_2 0,0899 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 78,30 %	C = 78,04 %
H = 5,26 %	H = 5,42 %

4-Anisyliden-Bis-1-β-Naphtyl-5-Methyl-3-Pyrazolon

$C_{36}H_{30}N_4O_3$ Molekulargewicht 566.



Die Anisilidenverbindung wurde genau ebenso dargestellt wie die Benzylidenverbindung, nur wurde an Stelle von Benzaldehyd Anisaldehyd verwendet.

Die Anisylidenverbindung ist ebenfalls ein weisses Pulver, sie ist unlöslich in Wasser, Aether und Alkohol, löslich in Eisessig, Benzaldehyd, Anisaldehyd. Bei 315° schmilzt sie unter Schwarzfärbung.

Kohlenstoff u. Wasserstoffbestimmung.

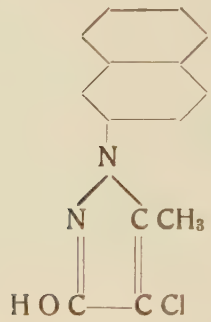
0,1938 g Substanz gaben 0,5432 g CO_2 0,0967 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 76,27 %	C = 76,44 %
H = 5,34 %	H = 5,58 %

4-Halogenderivate.

1-β Naphtyl-4-Chlor-5-Methyl-3-Pyrazolon.

C_{14} H_{11} N_2 OCl Molekulargewicht 258,5.



Diese Verbindung konnte sowohl I. durch Erhitzen des Pyrazolons mit Phosphorpentachlorid im Oelbade, als auch II. durch Einwirkung der berechneten Menge nascierenden Chlors auf Pyrazolon in Eisessiglösung gewonnen werden. Letztere Methode verdient bei weitem den Vorzug.

I. Darstellungsweise.

1 Molekül Pyrazolon wurde mit $1^1/_2$ Molekülen Phosphorentachlorid in einem Kolben im Ölbade auf 160° erhitzt, bis die eintretende Reaktion beendet war. Dann wurde Wasser zugegeben, mit Natronlauge alkalisch gemacht, und wiederholt mit verdünnter Natronlauge ausgekocht. Die Filtrate wurden angesäuert, die ausgeschiedene Substanz abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus ca. 80%iger Essigsäure fraktioniert

kristallisiert. Zuerst fielen schmierige Bestandteile aus, von denen abgegossen wurde, nachher ein Kristallpulver, welches unter Behandlung mit Tierkohle aus Eisessig umkristallisiert wurde, bis es rein weiss war.

II. Darstellungsweise.

Eine gewogene Menge Pyrazolon wurde unter Zusatz von concentrierter Salzsäure in Eisessig gelöst und allmählich mit einer concentrierten Lösung der berechneten Menge chlorsauren Kalis versetzt. Das Chlorpyrazolon fällt teilweise direkt aus, nach kurzem Stehen wurde die Ausfällung durch Zusatz von Wasser vervollständigt. Dann wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und unter Behandlung mit Tierkohle mehrmals aus Eisessig umkristallisiert.

Nach beiden Methoden gewonnen ist das 4-Chlorpyrazolon, ein weisses Kristallpulver, welches unlöslich ist in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich dagegen in verdünnten fixen Alkalien. Auch in heissem Alkohol löst es sich, leichter noch in heissem Amylalkohol oder heissem Eisessig. Fast unlöslich ist es jedoch in Äther und Chloroform.

Es schmilzt bei 261—262 ° unter Schwarzfärbung.

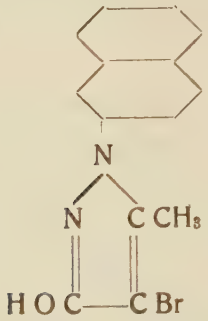
Chlorbestimmung.

0,2665 g Substanz gaben 0,1484 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 13,71 %	13,77 %

1-β-Napthyl-4-Brom-5-Methyl-3-Pyrazolon.

$C_{14}H_{11}N_2OBr$. Molekulargewicht 303.



Eine gewogene Menge Pyrazolon wurde in Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge Brom versetzt. Die Farbe verschwand sofort, und nach einigen Minuten schied sich das Bromderivat aus und wurde abgesaugt.

Aus der Mutterlauge wurde durch Zusatz von Wasser nur noch sehr wenig Brompyrazolon abgeschieden.

Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Eisessig unter Verwendung von Tierkohle wurde das Brompyrazolon als rein weisses Kristallpulver erhalten, welches bei 252 ° unter Schwarzfärbung schmilzt. Es ist löslich in heissem Alkohol, leichter löslich in heissem Alylalkohol oder heissem Eisessig, leicht löslich in verdünnter Natronlauge, dagegen ist es unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, sowie fast unlöslich in Äther und Chloroform.

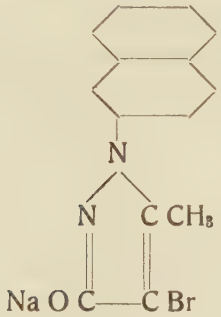
Brombestimmung.

0,2750 g Substanz gaben 0,1688 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 26,38 %	Br = 26,12 %

Natriumsalz.

$C_{14}H_{10}N_2OBrNa$ Molekulargewicht 325.



Das Natriumsalz kristallisiert aus 10 prozentiger Natronlauge in schönen Nadeln, welche jedoch durch anhaftende Natronlauge verunreinigt sind.

Um es analysenrein zu gewinnen, wurde eine gewogene Menge des 4-Brompyrazolons mit absolutem Alkohol übergossen, in dem vorher die berechnete Menge metallisches Natrium gelöst war. Beim Erwärmen trat schnell Lösung ein. Aus dieser Lösung liess sich das Natriumsalz durch Äther nicht ausfällen, es wurde deshalb der Alkohol abdestilliert, und das Salz im Exsiccator vollständig getrocknet.

Das Natriumsalz wurde so als weisses Kristallpulver gewonnen; es ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther. Mit Wasser dissoziirt es, doch wird es auf Zusatz einer bedeutend geringeren Menge Natronlauge in Lösung gebracht, als das Natriumsalz des Pyrazolons.

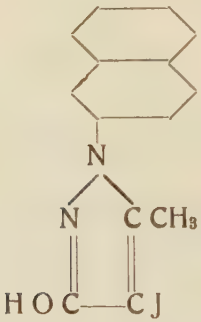
Natriumbestimmung.

0,3194 g Substanz gaben 0,0710 g Na_2SO_4.

Berechnet:	Gefunden:
Na = 7,09 %	Na = 7,21 %

1-β-Naphtyl-4-Jod-5-Methyl-3-Pyrazolon.

$C_{14}H_{11}N_2OJ$ Molekulargewicht 350.



Ein Molekül Pyrazolon wurde in möglichst wenig siedendem Alkohol gelöst und die konzentrierte heisse alkoholische Lösung eines Moleküles Quecksilberchlorid zugegeben. Dann wurde sofort mit einem Überschuss einer alkoholischen Jodlösung versetzt und aufgekocht. Beim Aufkochen fiel die Jodverbindung aus, wurde nach dem Erkalten abgesaugt, mit kaltem Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert.

Das Jodpyrazolon kristallisiert in weissen Nädelchen und löst sich, wie die entsprechende Bromverbindung in heissem Alkohol, leichter in heissem Amylalkohol oder heissem Eisessig, ebenfalls leicht in verdünnten fixen Alkalien. Auch ist es unlöslich in Wasser

und verdünnten Säuren, sowie fast unlöslich in Äther, oder Chloroform. Beim Erhitzen wird das Jodpyrazolon gegen 210 ° gelblich, gegen 225 ° braun, und schmilzt bei 230—231 ° unter Schwarzfärbung, wobei Joddämpfe entweichen.

Jodbestimmung.

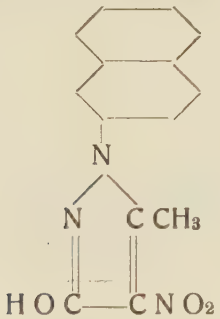
0,2640 g Substanz gaben 0,1761 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J = 36,24 %	J = 36,04 %

Nitro- und Nitroso-Derivate.

1-β-Naphtyl-4-Nitro-5-Methyl-3-Pyrazolon.

$C_{14}H_{11}N_3O_3$ Molekulargewicht 269.



Ein Molekül Pyrazolon wurde in Eisessig gelöst, eine Lösung von 1,1 Molekülen Salpeter in konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt und das Gemisch einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde es in viel Wasser gegossen, der ausgefallene Körper abgesaugt, gut ausgewaschen und mehrmals unter Be-

handlung mit Tierkohle aus einem Gemisch von zwei Teilen Alkohol und einem Teil Wasser umkristallisiert.

Das Nitropyrazolon wurde als graubraunes Kristallpulver erhalten, welches bei 216 ° dunkel wird und bei 218 ° schmilzt. Es ist löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Essigester, kaum löslich in Äther, unlösin Wasser.

Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung.

0,1843 g Substanz gaben 0,4225 g CO_2 0,0721 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 62,41 %	C = 62,52 %
H = 4,12 %	H = 4,38 %

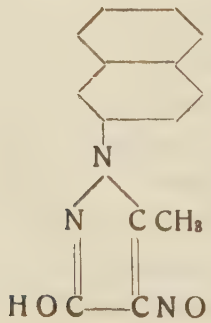
Stickstoffbestimmung:

0,1578 g Substanz gaben 21,2 ccm Stickstoff bei 18 ° und einem Luftdruck von 754 mm Quecksilbersäule.

Berechnet:	Gefunden:
N = 15,65 %	N = 15,63 %

1-β-Naphtyl-4-Nitroso-5-Methyl-3-Pyrazolon.

$C_{14} H_{11} N_3 O_2$ Molekulargewicht 253.



Eine konzentrierte kalte Lösung einer gewogenen Menge Pyrazolon in Eisessig, dargestellt durch Lösen auf dem Wasserbade und Abkühlen der Lösung, wurde mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von Natriumnitrit unter Umschütteln allmählich versetzt — Jodkaliumstärkepapier muss beim Betupfen eben sofort blau werden —, wobei die Nitrosoverbindung ausfiel und die ganze Masse ein dicker Brei wurde. Nach wenigen Minuten wurde die Nitrosoverbindung abgesaugt, mit wenig Eisessig und dann mit Äther gewaschen.

Durch Umkristallisieren aus Essigester wurde die Nitrosoverbindung in blaugrünen feinen Kriställchen erhalten. Sie löst sich in Eisessig, Alkohol, Benzol, Chloroform, Essigester, schwer in Äther, gar nicht in Wasser. Die Lösungen sind schön grün gefärbt, doch wird die Eisessiglösung schnell braun, indem das Nitrosopyrazolon in dieser Lösung verharzt.

Das Nitrosopyrazolon schmilzt bei 184 °, verliert aber schon bei zirka 170 ° seine Farbe und geht über Grünlichgelb und Grünlichbraungelb in Dunkelbraun über, welches beim Schmelzpunkt seine tiefste Farbe erreicht.

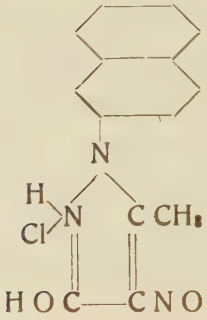
Stickstoffbestimmung.

0,1887 g Substanz gaben 25,8 ccm Stickstoff bei 15 ° und einem Luftdruck von 771 mm Quecksilbersäule.

Berechnet:	Gefunden:
N = 16,64 %	N = 16,44 %

Chlorhydrat.

$C_{14} H_{11} N_3 O_2 . HCl$ Molekulargewicht 289,5.



Nitrosopyrazolon wurde in Alkohol gelöst, mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure versetzt und

I. von einem Teile dieser Lösung die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert.

II. Ein anderer Teil dieser Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen.

In beiden Fällen fiel das Chlorhydrat als braunes Kristallpulver aus, wurde abgesaugt, auf einer geschliffenen porösen Tonplatte abgepresst und an der Luft getrocknet.

Das nach II gewonnene Chlorhydrat war etwas dunkler als das nach I gewonnene, was wohl auf einer verschiedenen Grösse der Kriställchen beruht. Beide zersetzen sich beim Erhitzen, sowie beim Behandeln mit Wasser, beide lösen sich in Alkohol mit brauner Farbe und sind fast unlöslich in Äther.

Ebenso verlieren beide, wie die Analyse ergibt, einen grossen Teil ihrer Salzsäure. Da dieser Verlust bei beiden zirka 30 % beträgt, ist anzunehmen, dass

er erst beim Trocknen eintritt, weil beide an der Luft getrocknet wurden, vorher aber die Lösungen auf verschiedenem Wege konzentriert wurden.

Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung.

0,1913 g Substanz I gaben 0,4188 g CO_2 0,0822 g H_2O.

0,1975 g Substanz II gaben 0,4359 g CO_2 0,0883 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O_2 + HCl$:	Gefunden: I.	II.
C = 58,00 %	C = 59,71 %	60,19 %
H = 4,17 %	H = 4,81 %	5,00 %

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O_2 + 0{,}7\,HCl$:	Gefunden: I.	II.
C = 60,28 %	C = 59,71 %	60,19 %
H = 4,23 %	H = 4,81 %	5,00 %

Stickstoffbestimmung:

0,2016 g Substanz I gaben 25,5 ccm Stickstoff bei 17 ° und einem Luftdruck von 752 mm Quecksilbersäule.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O_2 + HCl$:	Gefunden:
N = 14,54 %	N = 14,73 %

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O_2 + 0{,}7\,HCl$:	Gefunden:
N = 15,11 %	N = 14,73 %

Chlorbestimmung.

0,2846 g Substanz I gaben 0,1038 g Ag Cl.

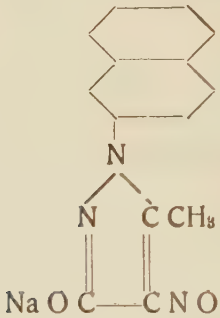
0,1154 g Substanz II gaben 0,0424 g Ag Cl.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{14}H_{11}N_3O_2 + HCl$:	I.	II.
Cl = 12,24 %	Cl = 9,02 %	9,09 %

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{14}H_{11}N_3O_2 + 0{,}7\,HCl$:	I.	II.
Cl = 8,90 %	Cl = 9,02 %	9,09 %

Natriumsalz.

$C_{14}H_{10}N_3O_2Na$ Molekulargewicht 275.



Das Natriumsalz des Nitrosopyrazolons liess sich nicht aus Natronlauge kristallisiert erhalten, da es zu leicht löslich ist. Auch durch Ausfällen mit Äther aus der absolut alkoholischen Lösung liess es sich nicht analysenrein gewinnen, da es mit den geringsten Wassermengen erweicht.

Zur Reindarstellung wurde deshalb eine gewogene Menge Nitrosopyrazolon in absolutem Alkohol gelöst und eine Lösung der berechneten Menge metallischen Natriums, ebenfalls in absolutem Alkohol zugegeben. Dann wurde der Alkohol abdestilliert und das Natriumsalz im Exsiccator getrocknet.

Das Salz wurde so als bräulichdunkelolivgrünes Pulver gewonnen, welches sich sehr leicht in Wasser mit brauner Farbe löst und schon mit einer Spur Wasser zerfliesst. In Alkohol löst es sich ebenfalls mit brauner Farbe, in Äther ist es unlöslich. Mit wasserfreiem Äther übergossen bleibt es ein unverändertes lockeres Pulver, während es mit gewöhnlichem Äther übergossen mit den darin enthaltenen geringen Wassermengen zu weichen, schwarz aussehenden Flocken zusammenballt.

Natriumbestimmung.

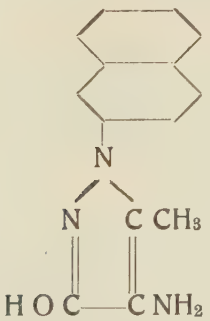
0,4478 g Substanz gaben 0,1140 g $Na_2 So_4$.

Berechnet:	Gefunden:
Na = 8,37 %	Na = 8,26 %

Amidoverbindung und ihre Derivate.

1-β-Naphthyl-4-Amido-5-Methyl-3-Pyrazolon.

$C_{14} H_{13} N_3 O$ Molekulargewicht 239.



Die Amidoverbindung lässt sich sowohl aus der Nitroso- als auch aus der Nitro-Verbindung durch Re-

duktion erhalten. Die Reduktion wurde sowohl mit Zinkstaub und Essigsäure als auch mit Natriumhydrosulfit ausgeführt. Zur Darstellung kleiner Mengen Amidopyrazolon aus vorrätiger Nitroso- oder Nitro-Verbindung ist die Reduktion mit Natriumhydrosulfit vorzuziehen, da hierbei die Wasserdampfdestillation umgangen wird. Bei Verarbeitung grösserer Substanzmengen kommt dies nicht in Betracht, zumal die Nitrosoverbindung bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure nicht erst isoliert zu werden braucht, und die reinste Amidoverbindung aus reiner Benzylidenamidoverbindung gewonnen wurde.

Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure.

Wegen der Schwerlöslichkeit des Amidopyrazolons und seiner Salze wurde die Reduktion in alkoholischer Lösung vorgenommen.

Ein Molekül Pyrazolon wurde auf dem Wasserbade in der zehnfachen Menge Eisessig gelöst, die Lösung schnell abgekühlt, sodass keine Ausscheidung erfolgte, und eine möglichst konzentrierte wässerige Lösung von einem Molekül Natriumnitrit allmählich zugegeben, wobei ein dicker Brei des grünen Nitrosopyrazolons entstand.

Nach wenigen Minuten wurde hierzu doppelt soviel Alkohol gegeben als Eisessig angewandt war und Zinkstaub in kleinen Portionen zugefügt. Die Flüssigkeit wurde schnell dunkelbraun und erwärmte sich, indem völlige Lösung eintrat. Als die Reaktion nachgelassen hatte, wurde auf dem Wasserbade am Rück-

flusskühler erhitzt, bis die Farbe grünlichgelb geworden war, und dann noch heiss in eine alkoholische Lösung der berechneten Menge Benzaldehyd einfiltriert. Der Zinkstaub wurde mit etwas Alkohol ausgekocht und dieser ebenfalls zur anderen Menge zufiltriert. Die Benzylidenverbindung begann sich alsbald abzuscheiden.

Um die Abscheidung zu vervollständigen, wurde das gleiche Volum Wasser zugegeben, die Benzylidenverbindung nach dem vollständigen Erkalten abgesaugt, zur Entfernung anhaftender Mutterlauge mit 50 proz. Alkohol und zur Entfernung von Zinksalzen mit heissem Wasser gut gewaschen. Ich möchte diese Benzylidenverbindung mit I bezeichnen.

Bei einer anderen Portion wurde das gleiche Volum Wasser erst zur Mutterlauge gegeben, nachdem die beim Erkalten des Alkohols ausgefallene Benzylidenverbindung schon abgesaugt war. Diese wurde zur Entfernung der anhaftenden Mutterlauge mit reinem Alkohol und dann zur Entfernung der Zinksalze mit heissem Wasser gewaschen. Ich möchte sie mit II bezeichnen.

Die aus der Mutterlauge durch Wasserzusatz ausgefallene Benzylidenverbindung, welche ich mit III bezeichnen möchte, wurde nach dem Absaugen wie I mit 50 prozentigem Alkohol und heissem Wasser gewaschen.

Die Benzylidenverbindungen wurden darauf jede für sich in einem Kolben mit 50 prozentiger Salzsäure übergossen und Wasserdampf eingeleitet, wobei die Verbindung zersetzt und der Benzaldehyd abgetrieben wurde, während das Amidopyrazolon als Chlorhydrat

in Lösung ging. II löste sich hierbei klar auf, während I und III einen Rückstand hinterliessen.

Sobald aller Benzaldehyd abgetrieben war, wurde filtriert, und das heisse Filtrat mit Natronlauge genau neutralisiert, wobei jeder Ueberschuss von Letzterer vermieden werden muss.

Das Amidopyrazolon fiel in weissen Flocken aus, wurde nach dem Erkalten abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Es nahm an der Luft schnell einen rötlichvioletten Ton an, welcher bei II am schwächsten, bei III am stärksten war.

Auch in den Schmelzpunkten zeigten sich Unterschiede,

I schmolz bei 226—227 °
II „ „ 237—238 °
III „ „ 217—218 °

Reduktion mittels Natriumhydrosulfit.

Eine heisse alkoholische Lösung einer gewogenen Menge Nitrosopyrazolon wurde mit der vierfachen Gewichtsmenge Natriumhydrosulfit, welches in einem der Nitrosopyrazolonlösung gleichen Volum Wasser gelöst war, versetzt; dann wurde aufgekocht und soviel 50 prozentiger Alkohol zugegeben, dass vollständige Lösung eintrat. Beim Erkalten kristallisierte das Amidopyrazolon in feinen, gelblichen, astförmig verzweigten Nadeln aus.

Das so gewonnene Amidopyrazolon war jedoch nicht rein, sondern hinterliess beim Lösen in siedender

5 prozentiger Salzäure einen gelben schwefelhaltigen Rückstand.

Das aus der filtrierten heissen Salzsäurelösung durch genaue Neutralisation mit Natronlauge gefällte Amidopyrazolon fiel auch hier in weissen Flocken aus, welche beim Absaugen, Auswaschen und Trocknen im Exsiccator einen schwachen rötlich violetten Ton annahmen. Bei verschiedenen Darstellungen schwankte der Schmelzpunkt zwischen 225° und 235°.

Da sich das Amidopyrazolon nicht umkristallisieren lässt, wird das reinste aus reiner Benzylidenverbindung gewonnen.

Die Rotfärbung beruht jedenfalls auf einer Oxydation und scheint durch ganz geringe Verunreinigungen begünstigt zu werden. Ebenso wird sie begünstigt, wenn bei der Neutralisation ein Überschuss von Alkali angewandt wurde.

Das Amidopyrazolon schmilzt bei 237—238°, ist unlöslich in Wasser, Äther, Essigester, und Ligroin, schwer löslich in Chloroform, Alkohol, Benzol, leichter in Amylalkohol, leicht in Anilin. Die Lösungen färben sich schnell rot, daher wird es beim Umkrystallisieren verunreinigt.

Es löst sich schwer in verdünnter Schwefelsäure, leichter in verdünnter Salzsäure, in kaustischen und kohlensauren Alkalien. Die alkalischen Lösungen färben sich ebenfalls leicht rot.

Ammoniakalische Silberlösung sowie Fehlingsche Lösung werden durch Amidopyrazolon in der Wärme reduziert.

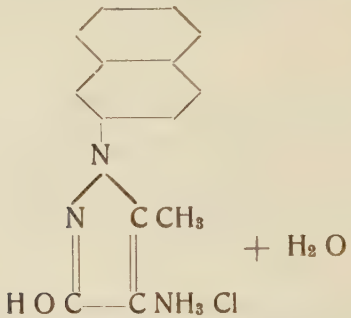
Stickstoffbestimmung.

0,1787 g Substanz II gaben 26,6 ccm Stickstoff bei 23 ° und einem Luftdruck von 770 mm Quecksilbersäule.

Berechnet:	Gefunden:
N = 17,61 %	N = 17,39 %

Chlorhydrat.

$C_{14}H_{18}N_3O.HCl + H_2O$ Molekulargewicht 293,5



Amidopyrazolon wurde in zwei- bis dreiprozentiger siedender wässeriger Salzsäure gelöst, und die Lösung heiss filtriert. Beim Erkalten schied sich das Chlorhydrat in büscheligen weissen Nädelchen aus, welche beim Absaugen leicht einen schwachen Stich ins Rötliche annahmen.

Das Chlorhydrat enthält ein Molekül Kristallwasser. Es ist schwer löslich in Wasser, etwas leichter in verdünnter Salzsäure, und wiederum leichter in Alkohol; dagegen unlöslich in Äther und Chloroform. Beim Erhitzen sintert es bei hoher Temperatur und schmilzt schliesslich bei 244 ° unter Braunfärbung.

Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung.

0,1943 g Substanz gaben 0,4085 g CO_2 0,0960 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 57,20 %	C = 57,34 %
H = 5,49 %	H = 5,53 %

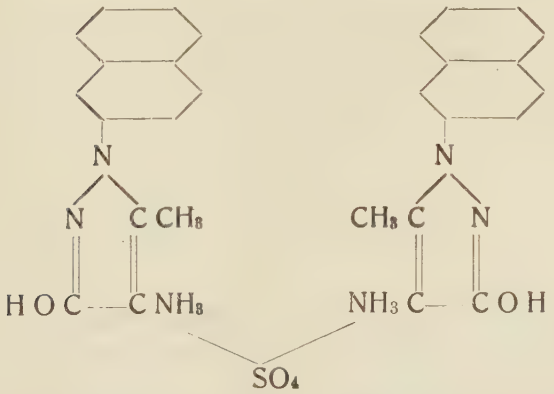
Chlorbestimmung.

0,1824 g Substanz gaben 0,0882 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 12,07 %	Cl = 11,96 %

Sulfat.

$C_{28}H_{28}N_6O_6S$ Molekulargewicht 576.



Amidopyrazolon wurde in siedender 5 prozentiger Schwefelsäure gelöst, und die Lösung heiss filtriert. Beim Erkalten schied sich das Sulfat in glänzenden hellgelben Kriställchen aus.

Es ist schwer löslich in Alkohol und heisser verdünnter Schwefelsäure, sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther und Chloroform. Beim Erhitzen beginnt es gegen 220 ° dunkler zu werden und schmilzt bei 302 ° unter Zersetzung.

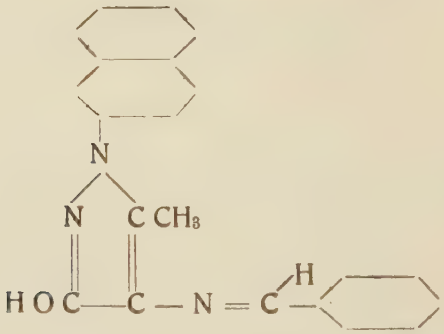
Schwefelbestimmung:

0,2828 g Substanz gaben 0,1186 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 5,56 %	S = 5,76 %

1-β-Naphtyl-4-Benzylidenamido-5-Methyl-3-Pyrazolon.

$C_{21}H_{17}N_3O$ Molekulargewicht 327.



Amidopyrazolon wurde unter Eisessigzusatz in 50 prozentigem Alkohol gelöst, und diese Lösung in Benzaldehyd einfiltriert, welcher mit etwas 50 prozentigem Alkohol verdünnt war. Die sofort ausfallende Benzylidenverbindung wurde abgesaugt, mit 50 prozentigem Alkohol ausgewaschen, getrocknet und aus Benzaldehyd umkristallisiert. Um anhaftenden Benzal-

dehyd und etwa gebildete Benzoesäure zu entfernen, wurde die Verbindung mit Alkohol ausgekocht, heiss abgesaugt und mit Alkohol gewaschen.

Die Benzylidenverbindung wurde so als gelblichweisses Kristallpulver erhalten; sie schmilzt bei 266 ° unter Braunfärbung, löst sich leicht in Benzaldehyd und Eisessig, schwer in Alkohol, Benzol, Chloroform und Essigester; in Wasser, Aether, Ligroin ist sie unlöslich.

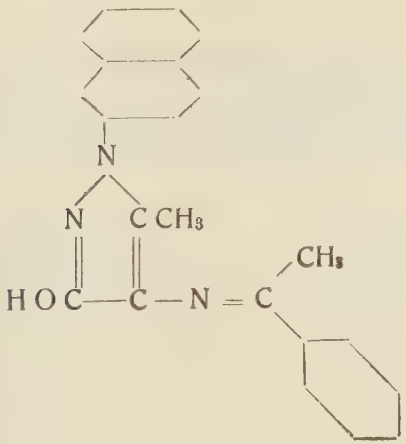
Stickstoffbestimmung.

0,2020 g Substanz gaben 22,0 ccm Stickstoff bei 25 ° und einem Luftdruck von 772 mm Quecksilbersäule.

Berechnet:	Gefunden:
N = 12,87 %	N = 12,67 %

Acetophenon-Condensationsprodukt des 1-β-Naphtyl-4-Amido-5-Methyl-3-Pyrazolons.

$C_{22}H_{19}N_3O$ Molekulargewicht 341.



Eine gewogene Menge Amidopyrazolon wurde unter Zugabe von etwas Natronlauge in verdünntem Alkohol gelöst, die gleiche Gewichtsmenge Acetophenon zugegeben, und die Lösung auf dem Wasserbade zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dann wurde Wasser zugegeben, nach dem Erkalten filtriert, das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und das dadurch abgeschiedene Kondensationsprodukt abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Es wurde darauf zur vollständigen Entfernung des Natriumsulfates mit Wasser ausgekocht, heiss abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen; dann wurde es zur Entfernung der rotfärbenden Bestandteile mit Alkohol ausgekocht, wieder heiss abgesaugt und mit Alkohol gewaschen.

Die Verbindung wurde so als ein sehr schwach rötliches Pulver gewonnen. Sie schmilzt bei 299 ° unter Zersetzung und löst sich in Acetophenon und in Alkalien. In Wasser, Eisessig, Alkohol, Essigester, Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin ist sie unlöslich.

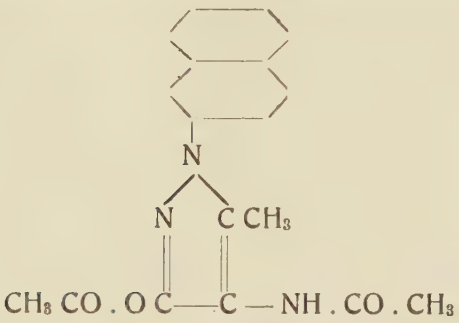
Stickstoffbestimmung:

0,1876 g Substanz gaben 20,2 cc Stickstoff bei 20 ° und einem Luftdruck von 764 mm Quecksilbersäule.

Berechnet:	Gefunden:
N = 12,34 %.	N = 12,61 %.

1-β-Naphtyl-
4-Acetyl-Amido-5-Methyl-3-Pyrazolon-Acetylester.

$C_{18}\,H_{17}\,N_3\,O_3$ Molekulargewicht 323.



Amidopyrazolon wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid vermischt und schwach erwärmt, wobei klare Lösung eintrat. Darauf wurde etwas Wasser zugegeben und umgerührt, bis alles überschüssige Essigsäureanhydrid zersetzt und das Diacetylamidopyrazolon abgeschieden war. Dieses wurde abgesaugt und aus heissem Wasser umkristallisiert, woraus es in weissen Flocken auskristallisierte.

Es ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Essigester, Eisessig und in Alkalien, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Ligroin und schmilzt bei 118°.

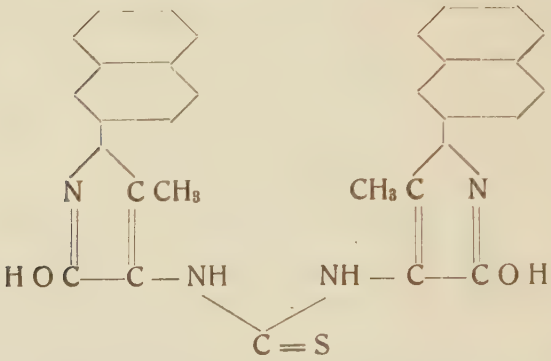
Stickstoffbestimmung:

0,1924 g Substanz gaben 21,5 cc Stickstoff bei 24° und einem Luftdruck von 761 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,03 %.	N = 12,86 %.

Symmetrischer
Di-1-β-Naphtyl-5-Methyl-3-Pyrazolon-4-Sulfoharnstoff.

$C_{29}H_{24}N_6O_2S$ Molekulargewicht 520.



Drei Teile Amidopyrazolon wurden in Alkohol suspendiert, 2 Teile Schwefelkohlenstoff zugegeben und mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dann wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen, zur Entfernung von unverändertem Amidopyrazolon mit Eisessig ausgekocht, heiss abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen.

Der Sulfoharnstoff wurde so als schwach gelbes Kristallpulver erhalten. Er wird gegen 265° dunkel und schmilzt bei 269° unter Zersetzung, ist kaum löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther, Chloroform und Wasser.

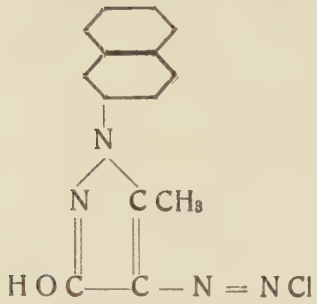
Schwefelbestimmung:

0,1106 g Substanz gaben 0,0506 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 6,16 %.	S = 6,28 %.

1-β-Naphtyl-4-Dazoniumchlorid-5-Methyl-3-Pyrazolon.

$C_{14}H_{11}N_4OCl$ Molekulargewicht 286,5.



Eine gewogene Menge Amidopyrazolon wurde in absolutem Alkohol suspendiert und durch Einleiten von Salzsäuregas in Lösung gebracht. Dann wurde die berechnete Menge Amylnitrit zugegeben und nach kurzer Zeit mit wasserfreiem Äther versetzt. Das Diazoniumchlorid schied sich beim Stehen als weisses Kristallpulver aus, nahm aber an der Luft alsbald einen rötlichen Ton an.

Es löst sich schwer in Wasser mit gelber Farbe, leichter in 10 %iger Salzsäure, in Chloroform und Essigester. Sehr leicht löst es sich in Alkohol und Eisessig, dagegen ist es fast unlöslich in Äther und Ligroin. Beim Erhitzen zersetzt es sich bei 165 °.

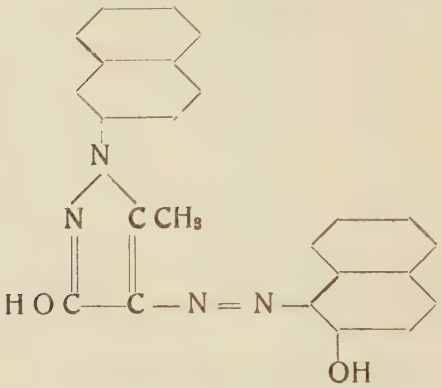
Chlorbestimmung:

0,1892 g Substanz gaben 0,0958 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 12,37 %.	Cl = 12,52 %.

1-β-Naphtyl-5-Methyl-3-Pyrazolon-4-Azo-β-Naphtol.

$C_{24}H_{18}N_4O_2$ Molekulargewicht 394.



Eine gewogene Menge Amidopyrazolon wurde in viel heisser 10prozentiger Salzsäure gelöst, noch halbwarm mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt und kräftig geschüttelt. Nach kurzem Stehen wurde das Ganze in eine Lösung der berechneten Menge β-Naphtol in viel überschüssiger Natronlauge einfiltriert. Das Natriumsalz des Kuppelungsproduktes schied sich sofort aus, wurde abgesaugt mit Wasser ausgewaschen und auf Ton abgepresst. Dann wurde aus siedendem Eisessig umkristallisiert und nach dem Absaugen mit Wasser gewaschen.

Das Kuppelungsprodukt wurde so in ziegelroten Nädelchen erhalten. Es schmilzt bei 242° unter Zersetzung, löst sich in Eisesig mit gelbroter, in Alkohol und Chloroform mit rotgelber Farbe. In Äther löst es sich in Spuren mit gelber Farbe, während es in Wasser und Ligroin unlöslich ist.

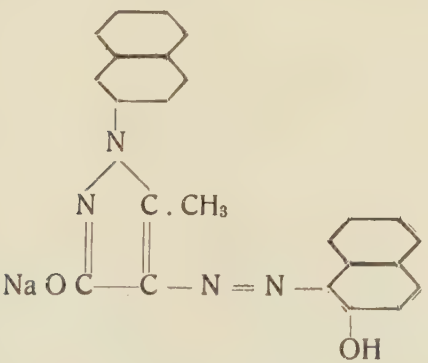
Stickstoffbestimmung:

0,1572 g Substanz gaben 18,8 cc Stickstoff bei 14,5 ° und einem Luftdruck von 755 mm Quecksilbersäule.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,24 %.	N = 14,11 %.

Natriumsalz.

$C_{24}H_{17}N_4O_2Na$ Molekulargewicht 416.



Durch Umkristallisieren des Rohnatriumsalzes aus Alkohol wurde es als dunkelbraunes Kristallpulver mit etwas grünem Schiller erhalten. Es ist schwer löslich in Wasser mit gelbroter Farbe, löslich in Alkohol mit rotbrauner Farbe, in Chloroform mit gelbbrauner Farbe. In Äther ist es nur in Spuren löslich.

Natriumbestimmung:

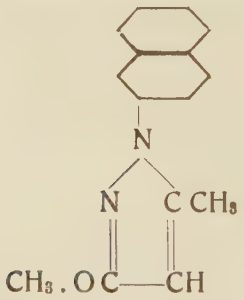
0,1946 g Substanz gaben 0,0324 g Na_2SO_4.

Berechnet:	Gefunden:
Na = 5,54 %.	Na = 5,40 %.

Pseudo-Antipyrin und Antipyin.

1-β-Naphtyl-3-Methoxy-5-Methyl-Pyrazol. Pseudo-3-Antipyrin.

$C_{15}H_{14}N_2O$ Molekulargewicht 238.



Ein Molekül Pyrazolon wurde in absolutem Alkohol gelöst, in welchem vorher ein Molekül metallisches Natrium aufgelöst war, dann wurde eine dem angewandten Pyrazolon gleiche Gewichtsmenge Jodmethyl zugegeben, und das Ganze 48 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit war die alkalische Reaktion verschwunden. Der Alkohol wurde jetzt abdestilliert und der trockene Rückstand mehrere Male mit Äther ausgezogen, worin sich das Pseudoantipyrin leicht löst, das gleichzeitig gebildete Antipyrin jedoch sehr schwer.

Um die geringen in Äther gelösten Antipyrinmengen zu entfernen, wurde die ätherische Lösung mehrere Male mit Wasser ausgeschüttelt, worin das Pseudoantipyrin unlöslich ist, das Antipyrin sich jedoch leichter löst als in Äther. Der Äther wurde abdestilliert, worauf das Pseudoantipyrin beim Erkalten und Reiben mit dem Glasstabe fest wurde.

Da es nicht möglich war, es durch Umkristallisieren zu reinigen, wurde das Pseudoantipyrin in das Chlorhydrat übergeführt, indem es unter Zugabe von Tierkohle mit 10 prozentiger Salzsäure gekocht wurde, worin es sich unter Zurücklassung der harzigen Verunreinigungen löste. Aus der filtrierten Lösung kristallisierte beim Erkalten das Chlorhydrat in weissen Nadeln aus, welche nochmals aus 10 prozentiger Salzsäure umkristallisiert wurden.

Das reine Chlorhydrat wurde durch Verreiben mit verdünntem Ammoniak im Mörser zersetzt und mit Wasser gut ausgewaschen.

Das Pseudoantipyrin wurde so als weisses Pulver erhalten, welches mit Eisenchlorid keine Rotfärbung gab, also auch kein Antipyrin enthielt. Bei 60^0-63^0 schmilzt es zu einem milchweissen Öl, welches erst bei 120^0 vollkommen klar und durchsichtig wird. Es löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, Essigester, Äther, Chloroform, Benzol, schwer in Ligroin, nicht in Wasser.

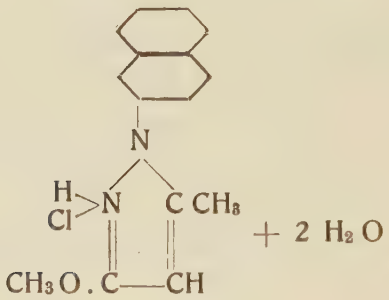
Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,1913 g Substanz gaben 0,5309 g CO_2 0,1076 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 75,57 %	C = 75,69 %
H = 5,92 „	H = 6,29 „

Chlorhydrat.

$C_{15}H_{14}N_2O \cdot HCl + 2\ H_2O$ Molekulargewicht 310,5.



Das Chlorhydrat kristallisierte aus einer Lösung des Pseudoantipyrins in 10 prozentiger Salzsäure in weissen Nadeln, welche zwei Moleküle Kristallwasser enthalten. Es ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in verdünnter Salzsäure, schwer löslich in Äther. Durch Wasser wird es teilweise zersetzt. Bei 85 ° beginnt es zu sintern und schmilzt bei 94 °.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,1934 g Substanz gaben 0,4088 g CO_2 0,1065 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 57,94 %	C = 57,65 %
H = 6,16 „	H = 6,16 „

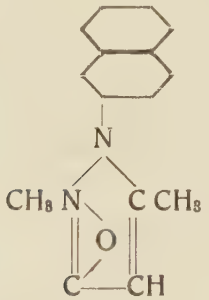
Chlorbestimmung:

0,2412 g Substanz gaben 0,1110 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 11,41 %.	Cl = 11,38 %.

1-β-Naphtyl-2,5-Dimethyl-2,3-Oxy-Pyrazol.
3-Antipyrin.

$C_{15}H_{14}N_2O$ Molekulargewicht 238.



Das Antipyrin wurde I. bei der Darstellung des Pseudoantipyrins mit diesem gleichzeitig gewonnen, II, aus Pyrazolon mit Dimethylsulfat, III, aus Pyrazolon mit Jodmethyl und Methylalkohol im Einschmelzrohr. Die dritte Methode erwies sich als die Vorteilhafteste.

I. Der bei der Darstellung des Pseudoantipyrins nach dem Ausziehen mit Äther hinterbleibende Rückstand wurde mit Wasser und verdünnter Salzsäure aufgenommen, die Lösung filtriert, mit Alkali übersättigt und mit Chloroform ausgeschüttelt.

II. Pyrazolon wurde mit der vierfachen Menge Dimethylsulfat 5—10 Minuten schwach gekocht, darauf

in soviel Wasser gegossen, dass Lösung eintrat, die Lösung filtriert, mit Natronlauge übersättigt und mit Chloroform ausgeschüttelt.

III. Vier Teile Pyrazolon wurden mit drei Teilen Jodmethyl und vier Teilen Methylalkohol in ein Rohr eingeschmolzen und sechs Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Rohr geöffnet, der Inhalt in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung filtriert, mit Alkali übersättigt und mit Chloroform ausgeschüttelt.

Die Chloroformlösungen wurden mit Pottasche getrocknet, das Chloroform zum grössten Teile abdestilliert, und der Rest in einer offenen Schale auf dem Wasserbade verjagt. Das Antipyrin erstarrte in der Schale auf dem Wasserbade.

Durch Umkristallisieren aus Wasser unter Verwendung von Tierkohle wurde das Antipyrin gereinigt. Der grösste Teil des Antipyrins schied sich aus dem Wasser ölig aus und erstarrte erst später, während nur ein kleinerer Teil in weissen flockigen Kriställchen auskristallisierte. Aus der Mutterlauge wurde das noch gelöste Antipyrin mit Chloroform ausgeschüttelt. Aus Ligroin kristallisiert das Antipyrin in schönen Blättchen, doch schmelzen diese um einige Grade niedriger als das aus Wasser ausgeschiedene Antipyrin, welches bei 117 ° schmilzt.

Das Antipyrin ist sehr leicht löslich in Chloroform, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester, Benzol, schwerer in Ligroin und Wasser, sehr schwer in Äther. Seine verdünnte wässerige oder salzsaure Lösung wird durch Eisenchloridlösung intensiv rot gefärbt, während

in konzentrierter Lösung ein braunroter Niederschlag entsteht.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

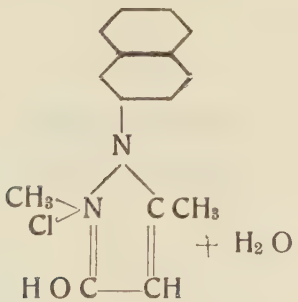
0,1804 g Substanz gaben 0,4984 g CO_2 0,1006 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 75,57 %	C = 75,35 %
H = 5,92 „	H = 6,24 „

Chlorhydrat.

2-Chlormethylat des 1-β-Naphtyl-5-Methyl-3-Pyrazolons.

$C_{15}H_{14}N_2O \cdot HCl + H_2O$ Molekulargewicht 292,5.



Reines Antipyrin wurde in möglichst wenig siedender 10 prozentiger Salzsäure gelöst. Nach dem Erkalten schied sich das Chlorhydrat beim Reiben mit dem Glasstab und Stehen in kleinen weissen nadelförmigen Kriställchen ab, welche abgesaugt, auf einer

geschliffenen porösen Tonplatte abgepresst und an der Luft getrocknet wurden.

Das Chlorhydrat kristallisiert mit einem Molekül Kristallwasser, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer löslich in Chloroform, unlöslich in Äther. Es schmilzt bei 114 °—116 °.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,1786 g Substanz gaben 0,4014 g CO_2 0,0932 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 61,50 %	C = 61,30 %
H = 5,85 „	H = 5,84 „

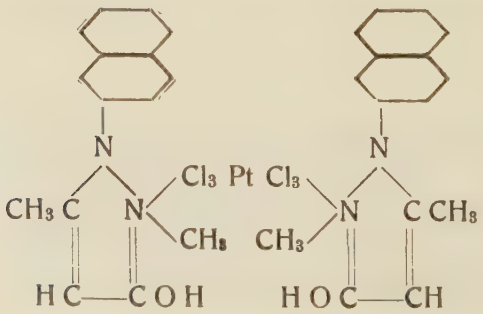
Chlorbestimmung:

0,2148 g Substanz gaben 0,1073 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 12,11 %.	Cl = 12,35 %.

Platindoppelsalz.

$(C_{15}H_{14}N_2O)_2 H_2 Pt Cl_6$ Molekulargewicht 886.



Eine salzsaure Lösung von reinem Antipyrin wurde mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure versetzt, der entstandene gelbe Niederschlag abgesaugt und unter Behandlung mit Tierkohle aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert.

Das Doppelsalz wurde so in goldgelben Kriställchen gewonnen. Es löst sich in wässeriger und alkoholischer Salzsäure; beim Kochen mit Wasser schmilzt es zu einem dunkelgelben Öl, beim trocknen Erhitzen schmilzt es bei 178° unter Zersetzung.

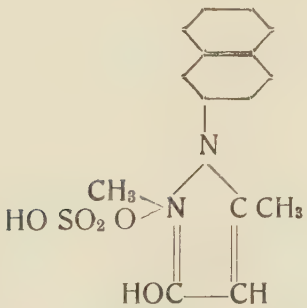
Platinbestimmung:

0,3098 g Substanz gaben 0,0674 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 21,99 %.	Pt = 21,76 %.

Sulfat.

$C_{15}H_{14}N_2O \cdot H_2SO_4$ Molekulargewicht 336.



Reines Antipyrin wurde in wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst, und die Lösung auf dem Wasser-

bade konzentriert. Nach dem Erkalten schied sich beim Reiben mit dem Glasstab das Sulfat in feinen weissen Kriställchen ab. Es wurde auf einer geschliffenen porösen Tonplatte abgepresst und mit Äther gewaschen.

Das Sulfat schmilzt bei 196—197 °, ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich dagegen in Äther und Chloroform.

Schwefelbestimmung.

0,2940 g Substanz gaben 0,2068 g $BaSO_4$.

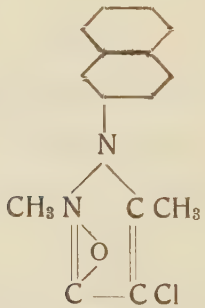
Berechnet:	Gefunden:
S = 9,53 %	S = 9,66 %.

Derivate des Antipyrins.

4-Chlor-Antipyrin.

1-β-Naphtyl-2,5-Dimethyl-2,3-Oxy-4-Chlor-Pyrazol.

$C_{15}H_{13}N_2OCl$ Molekulargewicht 272,5.



Ein Molekül 4-Chlor-Pyrazolon wurde in absolutem Alkohol gelöst, in welchem vorher ein Molekül metallisches Natrium aufgelöst war, dann wurden einundeinhalb Moleküle Jodmethyl zugefügt, das Ganze einen Tag stehen gelassen und zuletzt eine Stunde am Rückflusskühler erhitzt. Darauf wurde die Hauptmenge des

Alkohols abdestilliert, und zum Rückstand Wasser zugegeben. Das Chlorantipyrin fiel als Öl aus, welches beim Reiben mit dem Glasstabe bald fest wurde; es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton abgepresst. Zur Reinigung wurde es in Aether gelöst, die Lösung filtriert, der Äther wieder verjagt, und der Rückstand aus 50 prozentigem Alkohol mehrmals umkristallisiert.

Das Chlorantipyrin wurde so als weisses Kristallpulver erhalten. Beim Erhitzen beginnt es gegen 130 ° zu erweichen, ist aber erst bei 141 ° vollständig klar geschmolzen. Mit heissem Wasser schmilzt es zu einem Öl. Es ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, Essigester, Benzol, mässig leicht löslich in Äther, schwer löslich in Petroläther und Ligroin.

Chlorbestimmung.

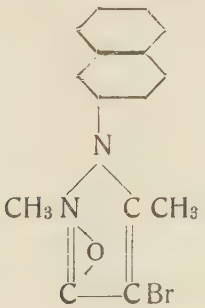
0,1284 g Substanz gaben 0,0682 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 13,01 %	Cl = 13,14 %.

4-Brom-Antipyrin.

1-β-Naphtyl-2,5-Dimethyl-2,3-Oxy-4-Brom-Pyrazol.

$C_{15}H_{13}N_2OBr$ Molekulargewicht 317.



Eine gewogene Menge Antipyrin wurde in Eisessig gelöst, mit der berechneten Menge Brom versetzt und über Nacht stehen gelassen. Darauf wurde das Bromantipyrin durch Wasserzusatz ausgefällt, und wenig Natronlauge, bis zur schwach alkalischen Lauge zugesetzt, der Niederschlag wurde nun abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen, auf Ton abgepresst und unter Behandlung mit Tierkohle aus Essigester mehrfach umkristallisiert.

Das Bromantipyrin wurde so als weisses Kristallpulver gewonnen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, Benzol, schwerer in Essigester, noch schwerer in Äther, sehr schwer jedoch in Ligroin und Wasser. Beim Erhitzen beginnt es bei 135 ° weich zu werden und schmilzt bei 145 ° klar.

Brombestimmung.

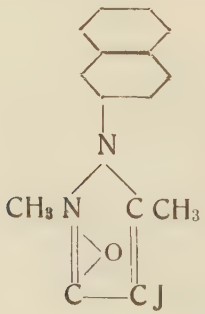
0,2142 g Substanz gaben 0,1272 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 25,21 %	Br = 52,27 %

4-Jod-Antipyrin.

1-β-Naphtyl-2,5-Dimethyl-2,2-Oxy-4-Jodpyrazol.

$C_{15} H_{13} N_2 OJ$ Molekulargewicht 364.



Das Jodantipyrin wurde sowohl durch direkte Substitution des 4-Wasserstoffes durch Jod als auch aus dem 4-Jod-Pyrazolon auf dem bei dem 4-Chlor-Antipyrin eingeschlagenen Wege dargestellt.

I. 1 Molekül Antipyrin wurde in siedendem Alkohol gelöst, eine konzentrierte heisse alkoholische Lösung von einem Molekül Quecksilberchlorid zugegeben und mit einer konzentrierten alkoholischen Jodlösung im Überschuss versetzt. Dann wurde einige Minuten im Sieden erhalten und über Nacht stehen gelassen. Nun wurde das Jodantipyrin durch Jodkaliumlösung, welche das überschüssige Jod und das sich bildende Quecksilberjodid in Lösung hielt, ausgefällt, abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und in Chloroform gelöst. Die Chloroformlösung wurde zur Entfernung etwa noch vorhandener geringer Jodmengen mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt und dann mit Kaliumkarbonat getrocknet. Nach dem Verjagen des Chloroforms wurde das Jodantipyrin erst aus Alkohol, dann aus Essigester umkristallisiert.

II. 1 Molekül Jodpyrazolon wurde genau so mit alkoholischer Natriumäthylatlösung und Jodmethyl behandelt, wie es bei Chlorantipyrin angegeben ist. Auch hier wurde das Jodantipyrin mit Äther aufgenommen, dann aber, nach dem Verjagen des Äthers aus Alkohol und darauf aus Essigester, umkristallisiert.

Nach beiden Methoden wurde das Jodantipyrin als ein weisses Kristallpulver erhalten, welches bei 153 ° zu erweichen beginnt und bei 157 ° klar schmilzt. Auch die Mischprobe verhielt sich ebenso. Das Jodantipyrin ist leicht löslich in Chloroform, Alkohol,

Eisessig, Benzol, schwerer in Essigester, noch schwerer tn Äther, sehr schwer in Ligroin. In Wasser ist es unlöslich.

Jodbestimmung.

I. 0,2348 g Substanz gaben 0,1528 g AgJ.

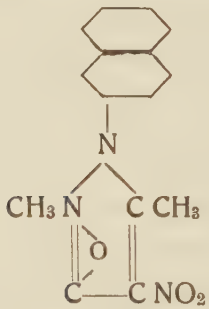
II. 0,3712 g Substanz gaben 0,2384 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:	
J = 34,85 %	J = 35,16 %	34,70 %

4-Nitro-Antipyrin.

1-β-Naphtyl-2,5-Dimethyl-2,3-Oxy-4-Nitro-Pyrazol.

$C_{15}H_{13}N_3O_3$ Molekulargewicht 283.



Antipyrin wurde in gekühlter ausgekochter Salpetersäure gelöst und dann kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Lösung durch Stickoxyde dunkel gefärbt war. Dann wurde in viel Wasser gegossen, das sofort ausgefallene Nitroantipyrin abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert.

Es wurde als gelbes Kristallpulver erhalten, welches bei 235 ° zu erweichen beginnt und bei 259 ° unter Schwarzfärbung vollständig schmilzt. Es ist in allen

Lösungsmitteln schwer löslich. Verhältnismässig leicht löst es sich in Eisessig, Alkohol und Chloroform. Auch in Benzol löst es sich, unlöslich ist es dagegen in Äther, Essigester, Ligroin und Wasser.

Stickstoffbestimmung.

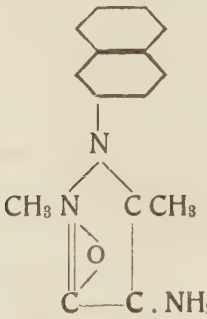
0,1657 g Substanz gaben 21,4 ccm Stickstoff bei 17 ° und einem Luftdruck von 756,5 mm Quecksilbersäule.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,87 %	N = 15,13 %.

4-Amido-Antipyrin.

1-β-Naphtyl-2,5-Dimethyl-2,3-Oxy-4-Amino-Pyrazol.

$C_{15}H_{15}N_3O$. Molekulargewicht 253.



Eine gewogene Menge Nitroantipyrin wurde mit viel Alkohol, welcher aber zur Lösung nicht zu reichen braucht, übergossen und der Alkohol auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Gleichzeitig wurde Natriumhydrosulfit — und zwar die fünffache Gewichtsmenge des angewandten Nitroantipyrins — in einem dem ver-

wendeten Alkohol gleichen Volum Wasser gelöst, diese Lösung in den siedenden Alkohol gegossen, und weiter auf dem Wasserbade erhitzt, bis wieder Sieden eingetreten war. Die gelbe Farbe des Nitroantipyrins verschwand sehr schnell, und, wenn genügend Alkohol und Wasser angewandt war, trat vollständige Lösung ein. Nun wurde die Lösung zur Vertreibung des Alkohols in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade stark konzentriert, mit Chloroform ausgeschüttelt, und die Chloroformlösung mit Kaliumkarbonat getrocknet. Die Hauptmenge des Chloroforms wurde abdestilliert, der Rest in einer Schale verdunstet. Das zurückbleibende Öl erstarrte beim Erkalten und Reiben mit dem Glasstabe. Das so gewonnene Amidoantipyrin ist noch nicht ganz rein, beim Lösen in verdünnten Säuren hinterbleibt ein gelber schwefelhaltiger Rückstand. Es wurde deshalb unter Verwendung von Tierkohle aus siedendem Wasser umkristallisiert, aus welchem es sich zuerst ölig ausschied, aber dann zu gelben Blättchen erstarrte.

Zur weiteren Reinigung wurde es in Essigester gelöst und aus der filtrierten Lösung durch Ligroinzusatz wieder ausgefällt. Das Amidoantipyrin wurde so als hellgelbes Kristallpulver erhalten. Es ist leicht löslich in Alkohol, Essigester, Chloroform, Eisessig; schwerer in Äther, Wasser und besonders Ligroin. Bei 146° beginnt es zu erweichen und ist bei 150° klar geschmolzen.

Stickstoffbestimmung.

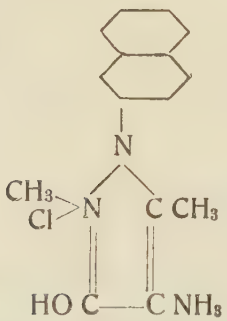
0,1553 g Substanz gaben 22,4 ccm Stickstoff bei 17° und einem Luftdruck von 741 mm Quecksilbersäule.

Berechnet:	Gefunden:
N = 16,63 %	N = 16,55 %,

Chlorhydrat.

2-Chlormethylat des 1-β-Naphtyl-4-Ammoniumchlorid-5-Methyl-3-Pyrazolons.

$C_{15}\,H_{15}\,N_5\,O\,.\,2\,H\,Cl$ Molekulargewicht 326.



Amino-Antipyrin wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, und die Lösung auf dem Wasserbade stark eingeengt, bis sich eine Salzhaut bildete. Die beim Erkalten erstarrte Masse wurde auf Ton abgepresst und zur Reinigung in absolutem Alkohol gelöst und mit wasserfreiem Äther gefällt.

Das Chlorhydrat wurde so als weisses Kristallpulver gewonnen, welches zwei Moleküle Salzsäure enthält. Es schmilzt bei 215 ° unter Zersetzung, ist sehr leicht löslich in Wasser, auch leicht in Alkohol, unlöslich jedoch in Äther und Chloroform.

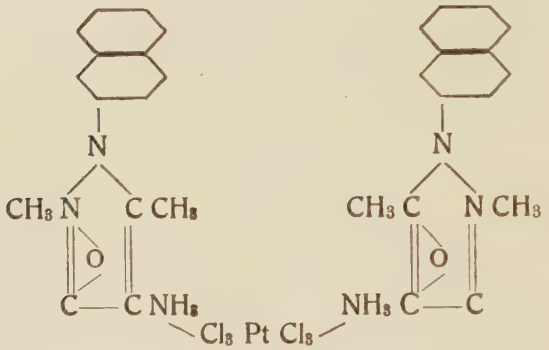
Chlorbestimmung.

0,2000 g Substanz gaben 0,1760 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 21,74 %	Cl = 21,76 %.

Platindoppelsalz.

$C_{20}\ H_{32}\ N_6\ O_2\ CL_6\ Pt$ Molekulargewicht 916.



Eine salzsaure Lösung von Aminoantipyrin wurde mit Platinchlorid im Überschuss versetzt. Das Doppelsalz fiel aus, wurde abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, auf einer geschliffenen porösen Tonplatte abgepresst und über Schwefelsäure vollständig getrocknet.

Das Platindoppelsalz wurde so als ein olivgrüngelbes Pulver gewonnen. Es ist löslich in verdünnter Salzsäure, unlöslich in Alkohol; beim Kochen mit Wasser wird es zersetzt. Auch beim trocknen Erhitzen zersetzt es sich allmählich.

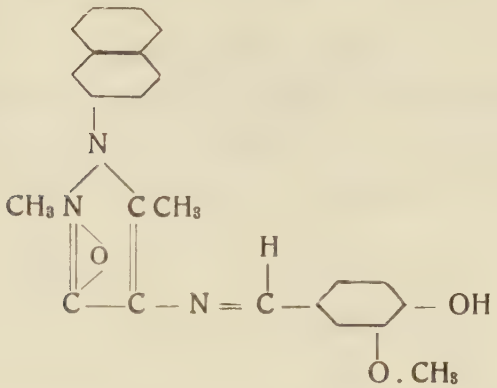
Platinbestimmung.

0,2652 g Substanz gaben 0,0560 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 21,27 %	Pt = 21,12 %.

Vanillinkondensation des 1-β-Naphtyl-2,5-Dimethyl-2,3-Oxy-4-Amino-Pyrazols.

$C_{23}H_{21}N_3O_3$ Molekulargewicht 387.



Eine heisse konzentrierte alkoholische Lösung einer gewogenen Menge Amidoantipyrin wurde mit einer heissen konzentrierten alkoholischen Lösung der berechneten Menge Vanillin versetzt. Beim Erkalten kristallisierte das Kondensationsprodukt in weissen oberflächlich bräunlichen Kriställchen aus, welche abgesaugt, mit etwas Alkohol gewaschen und auf einer geschliffenen Tonplatte abgepresst wurden.

Das Kondensationsprodukt schmilzt bei 189—190 °, ist leicht löslich in Eisessig mit gelber Farbe, während es sich in allen anderen Lösungsmitteln farblos löst. In Chloroform und warmem Alkohol ist es ebenfalls leicht löslich, in Äther sehr schwer löslich, in Wasser und Ligroin unlöslich.

Stickstoffbestimmung.

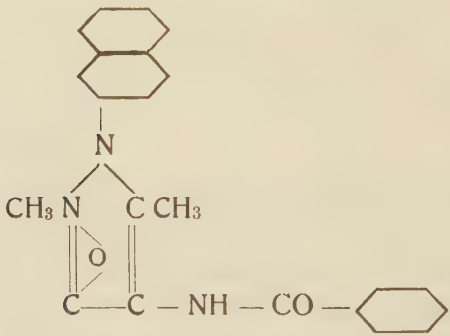
0,1579 g Substanz gaben 14,6 ccm Stickstoff bei 19 ° und einem Luftdruck von 766 mm Quecksilbersäule.

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,87 %	N = 10,89 %.

Benzoyl-Aminoantipyrin.

1 - β - Naphtyl-2,5 - Dimethyl - 2,3 - Oxy - 4 - Benzoylamino-Pyrazol.

$C_{22}\,H_{19}\,N_3\,O_2$ Molekulargewicht 357.



Amidoantipyrin wurde im Reagensglas mit Benzoylchlorid übergossen und in der Flamme erwärmt. Es trat Lösung ein und gleich darauf schied sich unter heftiger Salzsäureentwicklung das Kondensationsprodukt aus. Nach dem Erkalten wurde mit Äther versetzt, das Benzoylderivat abfiltriert und gut mit Äther gewaschen. Darauf wurde es zur Zerstörung der letzten Reste anhaftenden Benzoylchlorids und zur Entfernung der dabei gebildeten Benzoesäure mehrere Male mit Wasser ausgekocht und zuletzt aus 50 prozentigem Alkohol umkristallisiert. Es schied sich in weissen, oberflächlich bräunlichen Kriställchen aus, welche abgesaugt, mit 50 prozentigem Alkohol gewaschen und

auf einer geschliffenen porösen Tonplatte abgepresst wurden.

Das Benzoyl-Amidoantipyrin schmilzt bei 210 – 211 °, löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, Chloroform, schwer in Wasser, sehr schwer in Äther und Ligroin.

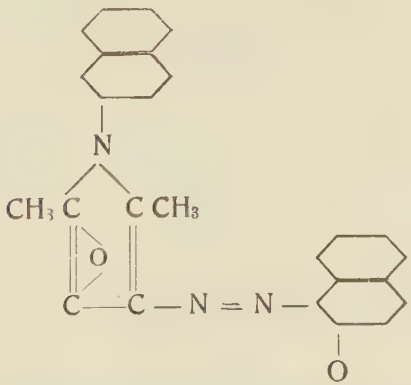
Stickstoffbestimmung.

0,1651 g Subztanz gaben 16,2 ccm Stickstoff bei 18 ° und einem Luftdruck von 769 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,79 %	N = 11,65 %.

1 - β - Naphtyl - 2,5 - Dimethyl - 2,3 - Oxy - Pyrazol - 4 - Azo - β - Naphtol.

$C_{25}\,H_{20}\,N_4\,O_2$ Molekulargewicht 408.



Eine gewogene Menge Amidoantipyrin wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, mit der berechneten Menge Natriumnitrit unter Eiskühlung diazotiert und in eine

Lösung der berechneten Menge β-Naphtol in überschüssiger Natronlauge einfiltriert. Das Kuppelungsprodukt fiel sofort aus, wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, auf Ton abgepresst und aus Alkohol umkristallisiert.

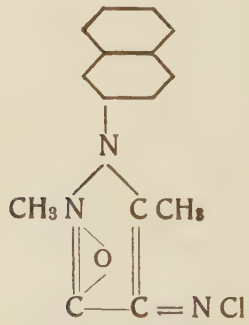
Es wurde so als braunrotes Kristallpulver vom Schmelzpunkt 211 ° erhalten, und löst sich in Chloroform, Eisessig, Alkohol, Benzol, kaum in Äther und Ligroin, nicht in Wasser.

Stickstoffbestimmung.

0,1549 g Substanz gaben 17,9 ccm Stickstoff bei 18,5 ° und einem Luftdruck von 757,5 mm Quecksilbersäule.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,75 %	N = 13,49 %.

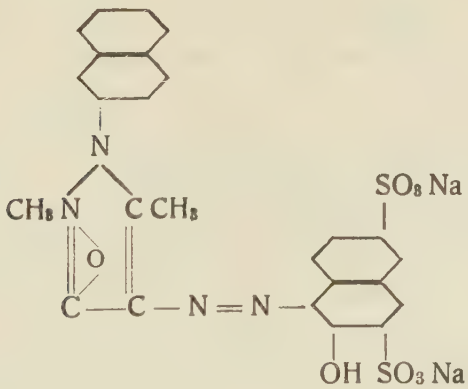
1-β-Naphtyl-2,5-Dimethyl-2,3-Oxy-4-Diazoniumchlorid-Pyrazol.



Eine gewogene Menge Amidoantipyrin wurde in absolutem Alkohol gelöst, Salzsäuregas eingeleitet,

wobei sich ein Teil des Chlorhydrats ausschied, und mit der berechneten Menge Amylnitrit versetzt. Das Diazoniumchlorid bildete sich allmählich, wobei das ausgeschiedene Chlorhydrat in Lösung ging, doch wurde die Lösung gleichzeitig etwas dunkel. Nach Zusatz von viel wasserfreiem Äther fiel das Diazoniumchlorid beim längeren Stehen aus und haftete als harzige Masse am Boden des Kolbens.

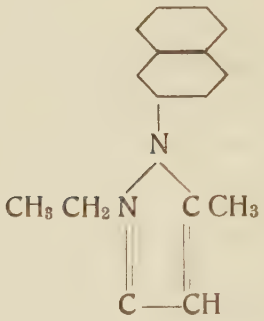
Das Diazoniumchlorid löste sich nach dem Abgiessen des Äthers leicht in Wasser und hinterliess beim Filtrieren nur einen geringen Rückstand. Die wässerige Lösung zersetzte sich beim Erwärmen unter lebhafter Stickstoffentwicklung und kuppelte mit schwach alkoholischer R-Salz-Lösung zu einer Verbindung,



welche mit dunkelroter Farbe gelöst blieb, aber durch Zusatz einer konzentrierten Kochsalzlösung ausgesalzen werden konnte.

1-β-Naphtyl-2-Athyl-2,3-Oxy-5-Methyl-Pyrazol.

$C_{16}\ H_{16}\ N_2\ O$ Molekulargewicht 252.



Eine gewogene Menge Pyrazolon wurde mit der gleichen Gewichtsmenge absoluten Äthylalkohols und der doppelten Gewichtsmenge Jodäthyl in ein Rohr eingeschmolzen und acht Stunden auf 125 ° erhitzt. Nach dem Erkalten und Öffnen des Rohres wurde der Inhalt in Wasser gebracht, dieses mit Kalilauge versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt, worauf die Chloroformlösung mit Kaliumcarbonat getrocknet wurde. Da das nach dem Abdestillieren des Cloroforms zurückgebliebene Antipyrin ein stark gefärbtes Öl war, wurde es in 5 prozentiger Salzsäure gelöst, die Lösung mit Tierkohle gekocht und nach der Filtration auf dem Wasserbade stark konzentriert. Beim Erkalten und Reiben mit dem Glasstabe entstand ein dunkelgelber Brei, welcher auf Ton abgepresst wurde und nun schon bedeutend heller aussah. Zur weiteren Reinigung wurde das Salz mehrere Male in absolutem Alkohol gelöst und mit wasserfreiem Äther wieder ausgefällt.

Das so gereinigte Chlorhydrat wurde in verdünnte Natronlauge gebracht, das Antipyrin mit Chloroform ausgeschüttelt, und die Chloroformlösung mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nachdem die Hauptmenge des Chloroforms abdestilliert war, wurde der Rest in einer Schale auf dem Wasserbade verjagt, das Antipyrin zur Entfernung der letzten Chloroformreste mit absolutem Alkohol aufgenommen, auch dieser wieder verdunstet, und die noch warme Schale über Schwefelsäure in einen Exsikkator gestellt, welcher darauf evakuiert wurde.

Das Antipyrin wurde so als ein dickflüssiges hellgelbes Öl erhalten.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

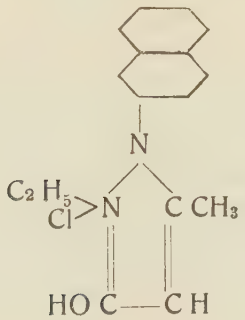
0,2253 g des bei 105° getrockneten Öles gaben 0,6284 g CO_2 0,1306 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 76,13 %	C = 76,07 %
H = 6,39 %	H = 6,48 %.

Chlorhydrat.

2-Chloräthylat des 1-β-Naphtyl-5-Methyl-3-Pyrazolons.

$C_{16}H_{16}N_2OCl$ Molekulargewicht 288,5.



Das Chlorhydrat wurde bei der Reindarstellung des Antipyrins gewonnen, als ein weisses Pulver, welches bei 205–206 ° unter Zersetzung schmilzt. Mit wenig Wasser wird es ölig, in mehr Wasser löst es sich. Leicht löslich ist es in Alkohol und Chloroform, schwerer löslich in Essigester, unlöslich in Äther und Ligroin.

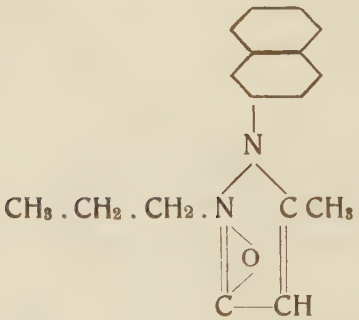
Chlorbestimmung.

0,1938 g Substanz gaben 0,0982 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 12,28 %	Cl = 12,53 %.

1-β-Naphtyl-2-Propyl-2,3-Oxy-5-Methyl-Pyrazol.

$C_{17}H_{18}N_2O$ Molekulargewicht 266.



Dieses Antipyrin, welches eine Propylgruppe in 2-Stellung an Stelle einer Äthylgruppe enthält, wurde in genau der gleichen Weise dargestellt, wie die oben beschriebene Verbindung, indem an Stelle von Äthylalkohol und Äthyljodid hier Propylalkohol und Propyljodid verwendet wurden. Auch die Reinigung über

das Chlorhydrat war dieselbe, nur wurde beim Auflösen des Antipyrins in verdünnter Salzsäure zur leichteren Lösung etwas Alkohol zugegeben.

Dieses Antipyrin ist ebenfalls ein hellgelbes Öl.

Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung.

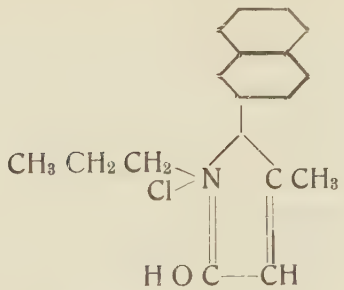
0,1995 g des bei 105 ° getrockneten Öles gaben 0,5610 g CO_2 0,1273 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 76,63 %	C = 76,69 %
H = 6,81 %	H = 7,14 %.

Chlorhydrat.

1-β-Naphtyl-2-Chlor-Propyl-5-Methyl-3-Pyrazolon.

$C_{16}H_{10}N_2OCl$ Molekulargewicht 203,5.



Das Chlorhydrat wurde bei der Reinigung des Antipyrins als ein weisses Pulver vom Schmelzpunkt 181—183 °. erhalten. Es ist leicht löslich in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Äther. Mit Wasser wird es ölig, löst sich aber in viel Wasser.

Chlorbestimmung.

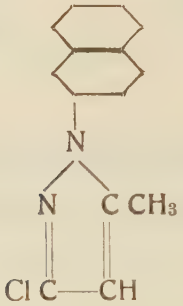
0,2115 g Substanz gaben 0,1020 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 11,71 %	Cl = 11,92 %.

Das Chlorpyrazol und seine Derivate.

1-β-Naphtyl-3-Chlor-5-Methyl-Pyrazol.

$C_{14} H_{11} N_2 Cl$ Molekulargewicht 242,5.



Das Chlorpyrazol wurde aus dem Pyrazolon durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid dargestellt. Es waren viele Versuche notwendig, um die Versuchsbedingungen festzulegen; die genaue Einhaltung dieser Bedingungen ist unbedingt notwendig, weil beobachtet wurde, dass sonst ein grosser Teil des Ausgangsmaterials überhaupt nicht umgesetzt oder aber verharzt wurde.

Zur Darstellung wurde ein Gewichtsteil Pyrazolon mit einundeinhalb Gewichtsteilen Phosphoroxychlorid in ein Rohr eingeschmolzen, dieses möglichst schnell auf 215 ° erwärmt und acht Stunden lang sorgfältig zwischen 215 und 220 ° gehalten.

Nach dem Erkalten und Öffnen des Rohres wurde der Inhalt auf Eis gegossen, mit einem grossen Überschuss von Natronlauge versetzt, und alle Klumpen so lange zerdrückt und verrieben, bis die zuerst ölige dann sich zu harzförmigen Klumpen zusammenballende Masse vollständig feinpulverig geworden war. Nun wurde abgesaugt, mit verdünnter Natronlauge und dann mit Wasser ausgewaschen, auf Ton abgepresst und getrocknet.

Das ganz dunkel aussehende noch stark verunreinigte Chlorpyrazol löste sich in Äther leicht auf, während die noch beigemengten anorganischen Salze sowie die Hauptmenge des Harzes zurückblieben. Die ätherische Lösung wurde filtriert und der Äther abdestilliert. Das Chlorpyrazol erstarrte beim Erkalten, war aber immer noch ziemlich dunkel gefärbt. Es wurde zur weiteren Reinigung mit Tierkohle versetzt und mit Ligroin am Rückflusskühler gekocht. Die Ligroinlösung wurde heiss in offene Schalen filtriert, und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Das Chlorpyrazol schied sich am Rande der Schalen in dicken Kränzen von rotgelben Nadeln aus, sowie am Boden der Schalen in festen Drusen, welche innen weiss, äusserlich ebenfalls rotgelb waren.

Es wurde so in einer Ausbeute von circa 50 % des angewandten Pyrazolons gewonnen.

Um es ganz rein zu erhalten, wurde es im luftverdünnten Raum destilliert. Es geht bei 20 mm Druck bei 220 ° über.

Das Chlorpyrazol schmilzt bei 94 °, ist sehr leicht löslich in Chloroform, Äther, Alkohol, leicht

löslich in Ligroin, Benzol, Eisessig, unlöslich in Wasser.

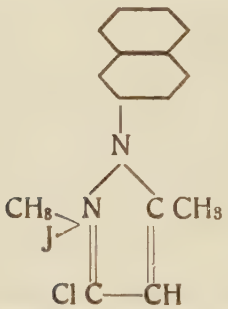
Chlorbestimmung.

0,3462 g Substanz gaben 0,2046 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 14,61 %	Cl = 14,61 %

Jodmethylat des 1-β-Naphthyl-3-Chlor-5-Methyl-Pyrazols.

$C_{15}H_{14}N_2ClJ$ Molekulargewicht 384,5.



Zur Darstellung des Jodmethylates konnte das noch ziemlich gefärbte Chlorpyrazol verwendet werden, wie es beim Abdestillieren des Ätherauszuges zurückblieb.

Ein Teil hiervon wurde mit der gleichen Gewichtsmenge Methylalkohol und der einundeinhalbfachen Gewichtsmenge Jodmethyl in ein Rohr eingeschmolzen und sechs Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten und Öffnen des Rohres wurde der Inhalt in eine Schale gebracht, die Hauptmenge des überschüssigen Jodmethyls und des Methylalkohols

auf dem Wasserbade verjagt, und der Rückstand mit Äther versetzt. Das Jodmethylat schied sich kristallinisch ab, wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und durch Umkristallisieren aus siedendem Wasser unter Verwendung von Tierkohle gereinigt.

Das Jodmethylat wurde in weissen nadeligen Kriställchen gewonnen. Es schmilzt bei 174—175 °, ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und heissem Wasser, unlöslich in Äther, Essigester, Ligroin und Benzol.

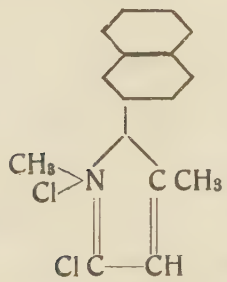
Halogenbestimmung.

0,2896 g Substanz gaben 0,2855 g Halogensilber.

Berechnet:	Gefunden:
Halogen = 42,21 %	Halogen = 42,31 %.

Chlormethylat
des 1-β-Naphtyl-3-Chlor-5-Methyl-Pyrazols.
Antipyrinchlorid.

$C_{15}H_{14}N_2Cl_2$ Molekulargewicht 293.



Eine beliebige Menge Jodmethylat des 3-Chlorpyrazols wurde in wässeriger Lösung mit frisch gefälltem Chlorsilber im Überschuss zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei man beobachten kann, dass der zuerst weisse Niederschlag von Chlorsilber durch die Umsetzung gelb wird. Nach einiger Zeit wurde filtriert, die klare Lösung des Chlormethylates in einer Schale auf dem Wasserbade eingeengt, und die Schale mit dem Rückstand über Schwefelsäure in einem luftverdünnten Raume aufbewahrt. Der Inhalt der Schale wurde wiederholt ververrieben und immer wieder in den luftverdünnten Raume über Schwefelsäure gebracht, wobei schliesslich das Antipyrinchlorid als ein weisses Pulver erhalten wurde. Es schmilzt bei 153 ° unter Zersetzung, ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, unlöslich in Äther.

Wird es in absolutem Alkohol gelöst und mit wasserfreiem Äther versetzt, so scheidet es sich in weissen Kristallen an der Glaswand aus; dieselben sind jedoch so hygroskopisch, dass sie nach dem Abgiessen des Äthers durch Anziehen der Luftfeuchtigkeit in einer halben bis einer Minute zerflossen sind.

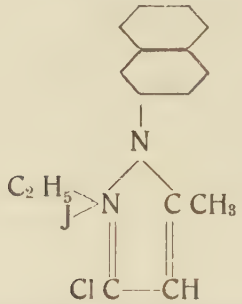
Chlorbestimmung.

0,2666 g Substanz gaben 0,2604 Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 24,19 %	Cl = 24,15 %.

Jodäthylat des 1-β-Naphtyl-3-Chlor-5-Methyl-Pyrazols.

$C_{16}H_{16}N_2ClJ$ Molekulargewicht 398,5.



Eine gewogene Menge 3-Chlorpyrazol wurde mit der doppelten Gewichtsmenge Jodaethyl im zugeschmolzenen Rohre acht Stunden auf 125 ° erhitzt. Ob absoluter Alkohol mit in das Rohr gegeben wurde oder nicht, war gleichgültig, da die Ausbeute immer gleich schlecht blieb. Nach dem Erkalten und Öffnen des Rohres wurde die Hauptmenge des überschüssigen Jodäthyls auf dem Wasserbade verdunstet, das zurückbleibende Harz mit viel Äther übergossen und solange sich selbst überlassen, bis die harzigen Anteile unter Zurücklassung des gereinigten Jodäthylates in Lösung gegangen waren. Zur weiteren Reinigung wurde das Jodäthylat in absolutem Alkohol gelöst und durch Ätherzusatz wieder ausgefällt.

Statt durch Behandlung mit Äther konnte das Jodäthylat aus dem Harze auch durch Auskochen mit Wasser unter Zugabe von Tierkohle gewonnen werden.

In beiden Fällen wurde das Jodäthylat in gelblichen Kriställchen erhalten, welche bei 160 ° beginnen, sich zu ersetzen. Es ist leicht löslich in Chloroform

und Alkohol, schwerer löslich in Wasser und Eisessig, unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol, Essigester.

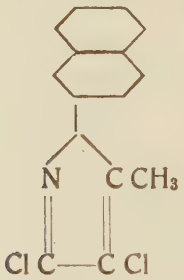
Halogenbestimmung.

0,2120 g Substanz gaben 0,2004 g Halogensilber.

Berechnet:	Gefunden:
Halogen = 40,73 %	Halogen = 40,57 %

1-β-Naphtyl-3,4-Dichlor-5-Methyl-Pyrazol.

$C_{14}H_{10}N_2Cl_2$ Molekurgewicht 277.



Eine gewogene Menge 3-Chlorpyrazol wurde in Eisessig gelöst, mit konzentrierter Salzsäure versetzt, und eine konzentrierte Lösung der berechneten Menge chlorsauren Kalis allmählich zugefügt. Nach kurzem Stehen wurde durch vorsichtigen Wasserzusatz und Reiben mit dem Glasstabe alles Dichlorpyrazol kristallinisch gefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und unter Behandlung mit Tierkohle aus Eisessig umkristallisiert.

Das Dichlorpyrazol wurde so als ziegelrotes Kristallpulver erhalten. Es schmilzt bei 111 °, ist sehr

leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Chloroform und Benzol, leicht löslich in Eisessig und Ligroin, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien.

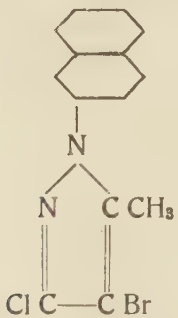
Chlorbestimmung.

0,2256 g Substanz gaben 0,2302 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 25,59 %	Cl = 25,23 %.

1-β-Naphtyl-3-Chlor-4-Brom-5-Methyl-Pyrazol.

$C_{14}H_{10}N_2ClBr$. Molekulargewicht 321,5.



Eine gewogene Menge 3-Chlorpyrazol wurde in Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge Brom versetzt. Dieses wurde schnell aufgenommen, und ein Teil des Bromderivates kristallisierte beim Stehen in braungelben bis roten Kristallen aus, während der Rest erst durch Wasserzusatz ausgefällt wurde. Der abgesaugte und mit Wasser gut ausgewaschene Körper wurde unter Behandlung mit Tierkohle aus Eisessig oder Ligroin umkristallisiert.

Das Bromderivat fiel beim schnellen Abkühlen als fleischrotes Kristall-Pulver aus, während es sich beim langsamen Abkühlen in dunkel-fleischroten Kristallen ausschied. Es ist leicht löslich in Eisessig, Ligroin, Benzol, Chloroform, Alkohol, Äther, Essigester unlöslich in Wasser und schmilzt bei 118 °.

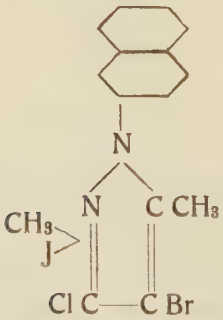
Halogenbestimmung.

0,2286 g Substanz gaben 0,2360 g Halogensilber.

Berechnet:	Gefunden:
Halogen = 35,89 %	Halogen = 35,97 %.

Jodmethylat des 1-β-Naphtyl-3-Chlor-4-Brom-5-Methyl-Pyrazols.

$C_{15}H_{13}N_2ClBrJ$ Molekulargewicht 463,5.



Eine gewogene Menge 3-Chlor-4-Brom-Pyrazol wurde mit der gleichen Gewichtsmenge Methylalkohol und der doppelten Gewichtsmenge Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre acht Stunden auf 125 ° erhitzt. Nach dem Erkalten und Öffnen des Rohres wurde der Inhalt in einem geräumigen Erlenmeyer mit Äther übergossen und unter häufigem Schütteln solange

stehen gelassen, bis die meisten Verunreinigungen in Lösung gegangen, und der Rückstand fest geworden war.

Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurde das Jodmethylat in schön bronzefarbenen Kriställchen erhalten, welche jedoch nicht ganz rein waren. Rein wurde es durch Lösen in absolutem Alkohol, und versetzen der Lösung mit Äther erhalten, wobei es sich in feinen gelben Kriställchen an den Wandungen des Gefässes absetzte.

Es schmilzt bei 211° unter Zersetzung, löst sich ziemlich schwer in Alkohol, Chloroform, Benzol, Eisessig, Wasser und ist unlöslich in Äther.

Halogenbestimmung.

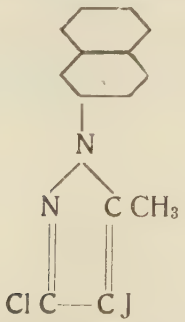
0,1048 g Substanz gaben 0,1278 g Halogensilber.

Berechnet: Gefunden:

Halogen = 52,27 % Halogen = 52,19 %.

1-β-Naphtyl-3-Chlor-4-Jod-5-Methyl-Pyrazol.

$C_{14}H_{10}N_2ClJ$ Molekulargewicht 368,5.



Ein Molekül 3-Chlorpyrazol wurde in siedendem Alkohol gelöst, mit einer heissen alkoholischen Lösung mit einem Molekül Quecksilberchlorid vermischt, dann

mit einer konzentrierten alkoholischen Jodlösung im Überschuss versetzt, das Gemisch einige Minuten gekocht, und über Nacht stehen gelassen; darauf wurde das Jodderivat durch Zusatz von Jodkaliumlösung ausgefällt, während das überschüssige Jod und das gebildete Quecksilberjodid durch das Jodkalium in Lösung gehalten wurden. Der Niederschlag wurde nach dem Absaugen gut mit Wasser ausgewaschen und aus Eisessig unter Behandlung mit Tierkohle mehrfach umkristallisiert. Das Jodderivat wurde so in weissen Kriställchen erhalten. Es schmilzt bei 96 ° zu einem trüben Öle, welches bei 99 ° klar wird, ist leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol, Chloroform und Essigester, unlöslich in Wasser.

Halogenbestimmung.

0,1357 g Substanz gaben 0,1382 g Halogensilber.

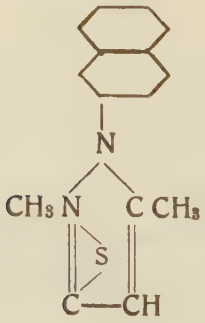
Berechnet:	Gefunden:
Halogen = 44,05 %	Hologen = 43,71 %.

Thiopyrin und seine Derivate.

Thiopyrin.

1-β-Naphtyl-2,5-Dimethyl-2,3-Thio-Pyrazol.

$C_{15}H_{14}N_2S$ Molekulargewicht 254.



Das Thiopyrin konnte sowohl in alkoholischer als auch in wässeriger Lösung durch Zugabe einer frisch bereiteten Kaliumsulfhydratlösung zu einer heissen Lösung des 3-Chlorpyrazol-Jodmethylates gewonnen werden. Die Darstellung in wässeriger Lösung erwies sich jedoch als vorteilhafter, da das Thiopyrin in kaltem Wasser so gut wie unlöslich ist und sich sofort reiner abschied, als dies beim Einengen der alkoholischen Lösung der Fall war.

Zu diesem Zwecke wurde 3-Chlorpyrazol-Jodmethylat in siedendem Wasser gelöst, und eine vorher frisch bereitete Lösung von Kaliumsulfhydrat bis zur stark alkalischen Reaktion zugegeben. Beim Abkühlen schied sich das Thiopyrin vollständig aus, wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, und unter Behandlung mit Tierkohle mehrfach aus 50 prozentigem Alkohol umkristallisiert.

Das Thiopyrin wurde so in weissen Kriställchen erhalten. Es schmilzt bei 208—209 °, löst sich sehr leicht in Chloroform, leicht in Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Essigester, Eisessig, schwer dagegen in heissem Wasser, während es in kaltem Wasser, in Äther und Ligroin so gut wie unlöslich ist.

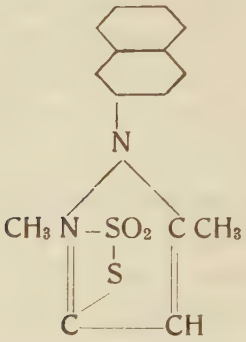
Schwefelbestimmung.

0,2198 g Substanz gaben 0,2048 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 15,61 %	S = 12,79 %.

Inneres Anhydrid des Sulfit's.

$C_{15}H_{14}N_2O_2S_2$ Molekulargewicht 318.



Reines Thiopyrin wurde in Alkohol gelöst und die Lösung mit Schwefeldioxyd gesättigt. Dann wurde sie neben Schwelfelsäure unter eine Glasglocke gestellt, und die Schwefelsäure zeitweilig erneuert, bis aller Alkohol verdunstet war. Die Verbindung schied sich dabei in gelben Kriställchen aus. Da sie leicht Schwefeldioxyd verliert, wurde kein luftverdünnter Raum unter der Glocke hergestellt, es wurde im Gegenteil Wert darauf gelegt, dass ständig eine Schwefeldioxid-Atmosphäre vorhanden war.

Die Schwefeldioxyd-Verbindung des Thiopyrins ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther. Beim Erhitzen beginnt sie bei 75 ° sich im Aussehen zu verändern und bei 85 ° sich deutlich zu zersetzen.

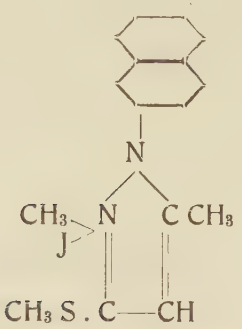
Schwefelbestimmung.

0,3082 g Substanz gaben 0,4382 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
S = 20,10 %	S = 19,52 %.

Jodmethylat des 1-β-Naphtyl-3-Thiomethyl-5-Methyl-Pyrazols.

$C_{16}\ H_{17}\ N_2\ S\ J$ Molekulargewicht 396.



Eine gewogene Menge Thiopyrin wurde in einem Kolben mit Methylalkohol übergossen, welcher nicht zur Lösung zu reichen brauchte, denn sobald die einundeinhalbfache Gewichtsmenge Jodmethyl — auf das angewandte Thiopyrin bezogen — zugegeben war, trat beim Kochen am Rücklflusskühler sehr schnell Lösung ein. Es wurde noch eine Weile am Rückflusskühler erhitzt, dann der Alkohol verdunstet, und der Rückstand mit Äther übergossen, worauf er beim Reiben mit dem Glasstabe alsbald erstarrte.

Zur Reinigung wurde das Jodmethylat unter Behandlung mit Tierkohle aus heissem Wasser umkristallisiert, worauf es sich ölig ausschied, beim Abkühlen und Reiben mit dem Glasstabe jedoch fest wurde. Zur weiteren Reinigung wurde es in absolutem Alkohol gelöst und durch Zusatz von Äther wieder gefällt.

Das Jodmethylat des Thiopyrins wurde so als ein weisses Kristallpulver erhalten. Es schmilzt bei 174 °

unter Zersetzung, ist leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Eisessig und heissem Wasser; unlöslich in Äther, Ligroin und Essigester.

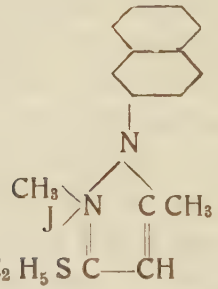
Jodbestimmung.

0,2534 g Substanz gaben 0,1510 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J = 32,02 %	J = 32,20 %.

Jodäthylat des 1-β-Naphtyl-3-Thioäthyl-5-Methyl-Pyrazols.

$C_{17}H_{19}N_2SJ$ Molekulargewicht 410.



Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte genau wie die des Jodmethylates, nur dass statt Jodmethyl hier Jodäthyl angewandt wurde. Beim Verdunsten des Alkohols hinterblieb das Jodäthylat als Öl, welches nicht fest wurde, ebensowenig wurde es fest, nachdem es in heissem Wasser gelöst mit Tierkohle behandelt, noch nachdem es aus der alkoholischen Lösung durch Äther gefällt war. Nach längerem Aufbewahren in luftverdünntem Raume über Schwefelsäure wurde es endlich fest, erweichte aber beim Loskratzen von der Schale schon wieder. Deshalb wurde es in zwei

Klumpen zusammengekratzt, und nachdem diese im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure wieder fest geworden waren, wurde der eine in ein vorher gewogenes Glas zur Jodbestimmung gebracht, der andere in ein Präparatenglas. Letzterer liess sich durch Schütteln des Glases und Zerdrücken der Klümpchen mit einem Glasstabe pulvern.

Das Jodäthylat des Thiopyrins wurde so als ein gelblichweisses Pulver erhalten. Es erweicht bei 46—47° und beginnt ohne klarzuschmelzen gegen 140° sich zu zersetzen. Es ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther. Mit gewöhnlichem Äther erweicht es jedoch und auch beim Verreiben an der Luft ballt es zusammen.

Jodbestimmung.

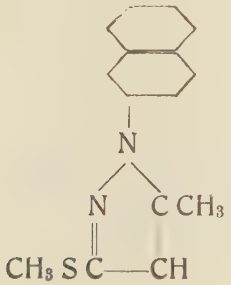
0,2252 g Substanz gaben 0,1282 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J = 30,93%	J = 30,75%

Pseudo-Thiopyrin.

1-β-Naphtyl-3-Thiomethyl-5-Methyl-Pyrazol.

$C_{15}H_{14}N_2S$ Molekulargewicht 254.



Eine beliebige Menge Jodmethylat des Thiopyrins wurde in einen Kolben gebracht, der Kolben evakuiert und vorsichtig erhitzt, bis die Gasentwicklung aufgehört hatte und die Substanz klar geschmolzen war. Dann wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung filtriert, der Äther verdunstet und der hinterbliebene, beim Erkalten und Reiben festgewordene Rückstand unter Verwendung von Tierkohle aus siedender 10prozentiger Salzsäure umkristallisiert.

Das Pseudo-Thiopyrin schied sich in weissen Blättchen aus. Es schmilzt bei 68—69°, ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser.

Schwefelbestimmung.

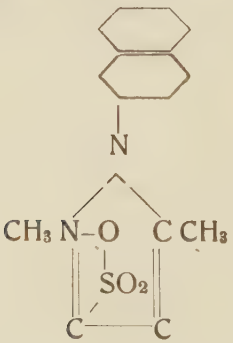
0,1782 g Substanz gaben 0,1650 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden;
S = 12,61 %	S = 12,71 %

Thiopyrintrioxyd.

1-β-Naphtyl-5-Methyl-2, 3-Sulfosaures Methylammonium-Pyrazol.

$C_{15}H_{14}N_2O_3S$ Molekulargewicht 302.



Eine heisse Lösung einer gewogenen Menge von 3-Chlorpyrazol-Jodmethylat wurde mit einem Überschuss einer Lösung von schwefligsaurem Natrium versetzt. Beim Erkalten kristallisierte die neue Verbindung aus, wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus siedendem Wasser umkristallisiert.

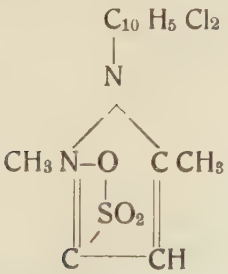
Das Thiopyrintrioxyd wurde so in weissen Blättchen erhalten, es schmilzt bei 271° unter Zersetzung, ist löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, Chloroform, jedoch fast unlöslich in Essigester, und unlöslich in Ligroin, Äther, Benzol.

Schwefelbestimmung:
0,1992 g Substanz gaben 0,1562 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 10,61%	S = 10,77%

1-Di-Chlor-β-Naphtyl-5-Methyl-3, 2-Sulfosaures Methylammonium-Pyrazol.

$C_{15} H_{12} N_2 O_3 Cl_2 S$ Molekulargewicht 371.



Diese Verbindung wurde erhalten bei dem Versuche Thiopyrintrioxyd durch Oxydation des Thiopyrins mittelst Chlor darzustellen.

Thiopyrin wurde in Wasser suspendiert und ein bis zwei Stunden Chlor eingeleitet. Das in Wasser gelöste Chlor wurde darauf durch Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt, das Einwirkungsprodukt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus einem Gemisch von zwei Teilen Alkohol und einem Teil Wasser umkristallisiert.

Die Verbindung wurde als weisses, kristallinisches Pulver erhalten. Sie schmilzt bei 335—338° unter Schwarzfärbung, nachdem sie sich schon vorher dunkel gefärbt hat, ist löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, unlöslich in Äther, Ligroin, Wasser.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,195 g Substanz gaben 0,3485 g CO_2, 0,0641 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 48,50%	C = 48,64%
H = 3,26 „	H = 3,67 „

Stickstoffbestimmung:

0,1550 g Substanz gaben 10,4 ccm Stickstoff bei 19° und einem Luftdruck von 751 mm Quecksilbersäule.

Berechnet:	Gefunden:
N = 7,58%	N = 7,75%

Chlorbestimmung:

0,1555 g Substanz gaben 0,1182 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 19,11%	Cl = 18,79%

Schwefelbestimmung:

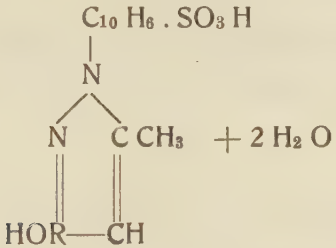
0,1782 g Substanz gaben 0,1142 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 8,64%	S = 8,80%

Einwirkungsprodukte von rauchender Schwefelsäure auf Pyrazolone und Clorpyrazole.

1-β-Naphtylsulfosäure-5-Methyl-3-Pyrazolon.

$C_{14} H_{12} N_2 O_4 S + 2 O$ Molekulargewicht 340.



Pyrazolon wurde in rauchender Schwefelsäure von zirka 7% Anhydridgehalt gelöst, die Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und in soviel Wasser gegossen, dass beim Sieden Lösung eintrat. Beim Erkalten kristallisierte die Sulfosäure aus, wurde abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert.

Die Sulfosäure wurde in feinen weissen Nädelchen erhalten, welche mit zwei Molekülen Wasser kristallisieren. Sie schmilzt bei 303°, ist so gut wie unlöslich in Äther und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, verhältnismässig leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in verdünnter Natronlauge. Das Bariumsalz ist ausserordentlich leicht löslich.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,1946 g Substanz gaben 0,3534 g CO_2, 0,848 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 49,37 %	C = 49,53 %
H = 4,74 %	H = 4,90 %.

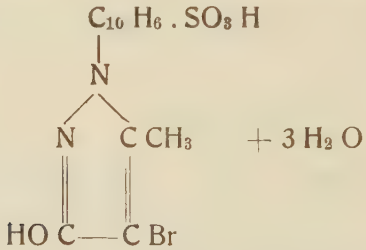
Schwefelbestimmung.

0,3436 g Substanz gaben 0,2406 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 9,42 %	S = 9,61 %.

1-β-Naphtylsulfosäure-4-Brom-5-Methyl-3-Pyrazolon.

$C_{14}H_{11}N_2O_4BrS + 3H_2O$ Molekulargewicht 437.



4-Brompyrazolon wurde in der Kälte in rauchender Schwefelsäure von zirka 7 % Anhydridgehalt gelöst, die Lösung einige Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, stark abgekühlt und vorsichtig mit Wasser versetzt, bis keine Sulfosäure mehr ausfiel. Dann wurde abgesaugt und unter Behandlung mit Tierkohle mehrmals aus Wasser umkristallisiert.

Die Sulfosäure wurde als sehr feines kristallinisches Pulver erhalten und enthält drei Moleküle Kristallwasser. Sie zersetzt sich beim Erhitzen unter Schwarzfärbung; die Zersetzung beginnt bei 252 °, dem Schmelzpunkt

des Brompyrazolons. Sie ist leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr schwer löslich dagegen in Eisessig und Essigester und unlöslich in Äther und Ligroin. Das Bariumsalz ist sehr leicht löslich in Wasser.

Schwefelbestimmung.

0,2273 g Substanz gaben 0,1218 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 7,33 %	S = 7,36 %.

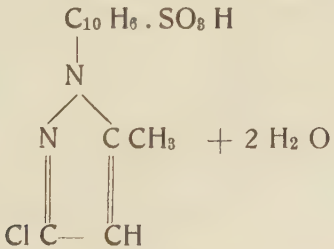
Kristallwasserbestimmung.

0,2690 g Substanz verloren bei 105 ° 0,0324 g.

Berechnet:	Gefunden:
$3\,H_2O$ = 12,36 %	$3\,H_2O$ = 12,05 %.

1-β-Naphtylsulfosäure-3-Chlor-5-Methyl-Pyrazol.

$C_{14}H_{11}N_2ClO_3S + 2\,H_2O$ Molekulargewicht 358,5.



3-Chlorpyrazol wurde in wenig rauchender Schwefelsäure von zirka 7 % Anhydridgehalt gelöst, einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, stark abgekühlt und vorsichtig mit Wasser versetzt, bis keine Fällung mehr eintrat. Dann wurde zum Sieden erhitzt, wobei der Niederschlag sich wieder löste, und mit Tierkohle

behandelt. Beim Erkalten kristallisierte die Sulfosäure aus, wurde abgesaugt und noch mehrere Male aus Wasser umkristallisiert.

Wurde zuviel Schwefelsäure angewandt, so schied sich auf Wasserzusatz fast keine Sulfosäure aus, und die Isolierung musste über das Bariumsalz erfolgen, wie dies bei den beiden nächsten Verbindungen geschah.

Die Sulfosäure wurde in weissen Kriställchen erhalten, welche mit zwei Molekülen Wasser kristallisieren und diese im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure nicht verlieren, wohl aber bei erhöhter Temperatur. Sie schmilzt bei 153°, ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkalien, Alkohol, löslich auch in Eisessig, unlöslich jedoch in Äther, Essigester und Chloroform.

Das Bariumsalz dieser Sulfosäure ist ziemlich schwer löslich.

Kristallwasserbestimmung.

0,2046 g Substanz verloren bei 105° 0,0218 g.

Berechnet:	Gefunden:
$2\,H_2O = 10{,}04\,\%$	$2\,H_2O = 10{,}65\,\%$

Die Sulfosäure verlor hierbei auch ihr gutes Aussehen und war äusserlich dunkelgelb, schmolz aber noch bei 153°.

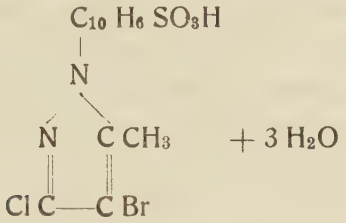
Schwefelbestimmung.

0,2745 g Substanz gaben 0,1896 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$S = 8{,}94\,\%$	$S = 8{,}98\,\%$

1-β-Naphtylsulfosäure-3-Chlor-4-Brom-5-Methyl-Pyrazol.

$C_{14}\,H_{10}\,N_2\,O_3\,Cl\,BrS + 3\,H_2O$ Molekulargewicht 455,5.



3 - Chlor - 4 - Brom - Pyrazol wurde in rauchender Schwefelsäure von ca. 7% Anhydridgehalt gelöst, einige Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und in viel Wasser gegossen. Dieses wurde in der Siedehitze mit Bariumkarbonat neutralisiert und zuletzt mit einem Überschuss von Bariumkarbonat gekocht und heiss filtriert. Beim Erkalten des Filtrates kristallisierte das Bariumsalz aus, wurde abgesaugt und durch Umkristallisieren gereinigt.

Das reine Bariumsalz wurde mit Wasser übergossen und in der Siedehitze durch Zugabe von verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Es wurde hierbei ein möglichst geringer Überschuss angewandt. Nachdem vom Bariumsalz abfiltriert war, wurde mit Bleikarbonat neutralisiert, mit einem Überschuss von Bleikarbonat gekocht und heiss filtriert. Das beim Erkalten auskristallisierende Bleisalz wurde abgesaugt, in Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die zur vollständigen Entfernung des Schwefelbleis klarfiltrierte Lösung der Sulfosäure wurde stark eingedampft und dann mit dem gleichen Volum konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Sulfosäure schied sich jetzt aus, wurde abgesaugt, auf einer geschliffenen

porösen Tonplatte abgepresst und an der Luft getrocknet. Sie wurde so als kristallinisches Pulver erhalten, welches drei Moleküle Kristallwasser enthält. Sie ist ausserordentlich leicht löslich in Äther. Beim Erhitzen beginnt sie gegen 85° weich zu werden und schmilzt bei 114° unter starker Gasentwicklung klar. Beim einstündigen Erhitzen auf 105° hatte sich die Sulfosäure unter Schwarzfärbung zersetzt. Das Bariumsalz dieser Sulfosäure ist schwer löslich in Wasser.

Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung.

0,2646 g Substanz gaben 0,3575 g CO_2 0,0884 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 36,87%	C = 36,85%
H = 3,54%	H = 3,74%

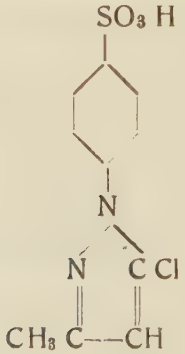
Schwefelbestimmung.

0,1826 g Substanz gaben 0,0956 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 7,04%	S = 7,19%

1-p-Phenylsulfosäure-3-Methyl-5-Chlor-Pyrazol.

$C_{10}H_9N_2O_3ClS$ Molekulargewicht 272,5.



1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlor-Pyrazol wurde in rauchender Schwefelsäure von ca. 7% Anhydridgehalt gelöst und 10—15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt.

Dann wurde in Wasser gegossen, das Bariumsalz hergestellt und umkristallisiert, dieses dann in Bleisalz übergeführt, und letzteres durch Schwefelwasserstoff zersetzt, genau so, wie es bei der vorigen Verbindung angegeben ist.

Die so gewonnene Lösung der Sulfosäure wurde sehr stark eingedampft, worauf sich die Sulfosäure beim Erkalten als weisses Kristallpulver ausschied. Sie schmilzt bei 316° unter Zersetzung, ist sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, dagegen schwer löslich in Eisessig und unlöslich in Äther. Ihr Bariumsalz ist schwer löslich in Wasser.

Chlorbestimmung.

0,2346 g Substanz gaben 0,1218 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 13,00%	Cl = 12,84%

Schwefelbestimmung.

0,2364 g Substanz gaben 0,2060 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 11,76%	S = 11,97%

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten HerrnLehrern, insbeson dere Herren Professor Dr. Michaelis, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Anleitung die vorliegende Arbeit im chemischen Laboratorium der Universität Rostock ausgeführt wurde, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich wurde am 21. Februar 1878 zu Kassel als Sohn des Versicherungsdirektor Georg Thon und Frau Mary, geb. von Glahn, geboren; absolvierte das Progymnasium, war sechs Jahre in Apotheken des In- und Auslandes tätig, studierte in München Pharmazie und nach mit Note „sehr gut" bestandenem Staatsexamen Chemie. Nachdem ich dann gedient und einundeinhalb Jahr teils in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, teils in Deutschland praktisch gearbeitet hatte, bezog ich Oktober 1907 die Universität Rostock und widmete mich wiederum dem Studium der Chemie.

Die mündliche Prüfung bestand ich am 1. 12. 09 mit dem Prädikate „Summa cum laude".